



TITLE:

高温超伝導体YBa[2]Cu[3]O[7-x]にお
ける電界効果の研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

河原, 敏男

CITATION:

河原, 敏男. 高温超伝導体YBa[2]Cu[3]O[7-x]における電界効果の研究. 京
都大学, 1996, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1996-07-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3117157>

RIGHT:

高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ における
電界効果の研究

京都大学大学院理学研究科

河原 敏男

あらまし

layer by layer で成長させた高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) の超薄膜上に誘電体と金属電極を蒸着した MOS-FET 型の積層構造を作った。YBCO と金属電極間にゲート電圧 (V_g) をかけると、超伝導体に電荷が誘起され、そのため誘起電荷によって超伝導体のキャリア数が増加させられると考えることが出来る。このとき、 V_g を変化させて超伝導超薄膜の性質の変化（電界効果）を調べた。超伝導体層として、1 ユニット層から 10 ユニット層までの膜厚の YBCO 薄膜を使った。この論文では、(1) 正常状態、(2) ゼロ磁場下での超伝導状態、(3) 磁場下 (0.5-5T) での超伝導状態において各々の電界効果を調べた。

(1) 正常状態においては、電界効果による抵抗の変化の割合は、 V_g をかけたときの超伝導体中でのキャリア数の面密度の変化の割合と一致している。

(2) ゼロ磁場下における超伝導体薄膜は Kosterlitz-Thouless (KT) 転移を起こすことが、抵抗の温度変化の振る舞いと電流電圧特性の測定から分かる。種々の V_g に対して抵抗の温度変化を理論にフィットして転移温度 T_{KT} を求めると、 T_{KT} の電界効果は (1) と同様にキャリア数の変化と一致していることが判明した。

(3) 磁場中においては、抵抗の温度変化より種々の V_g に対して、磁束ピンニングのエネルギーを求めた。ピンニング・エネルギーの変化の割合は、磁場にはよらず一定であり、キャリア数の変化の割合と一致した。

V_g を変化させたときの正常状態の抵抗の変化率、 T_{KT} の変化率、磁束ピンニングのエネルギーの変化率の大きさは共に等しく、キャリア数の面密度の変化で決まる。超伝導体薄膜の膜厚を変えても上記の関係は成立し、 V_g によって誘起された電荷によって、超伝導薄膜全体が一様に状態が変化していることがわかった。

目次

1	はじめに	5
1.1	銅酸化物超伝導体とキャリアー・ドーピング	5
1.2	電界効果	7
2	超薄膜試料の作成方法とその評価方法	14
2.1	反応性蒸着法	14
2.2	超薄膜試料の評価方法	16
2.2.1	X線回折法 (XRD)	16
2.2.2	反射高速電子線回折 (RHEED)	16
2.2.3	原子間力顕微鏡 (AFM)	18
3	電界効果測定用の試料の構造と評価	21
3.1	試料の構造と作成条件	21
3.2	超薄膜試料の評価	24
3.2.1	X線回折法 (XRD)	25
3.2.2	反射高速電子線回折 (RHEED)	26
3.2.3	原子間力顕微鏡 (AFM)	26
4	測定装置と測定方法	32
5	電気伝導の理論	41
5.1	ゼロ磁場の超伝導体の場合	41
5.1.1	Aslamazov-Larkin の揺らぎによる電気伝導度	41
5.1.2	Kosterlitz-Thouless 転移	43
5.2	磁場中の超伝導体の場合	46
5.2.1	ボルテックス・グラス転移	46
5.2.2	フラックス・クリープ・モデル	48

6	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} における電界効果の実験の測定結果	49
6.1	2層膜(試料1)	52
6.2	2層膜(試料2)	97
6.3	3層膜(試料3)	111
6.4	3層膜(試料4)	123
6.5	4層膜(試料5)	135
7	電界効果の膜厚依存性	145
8	まとめ	155
	付録	157
A	誘電体に SrTiO ₃ を使った試料(リーク電流が多い試料)	158
A.1	1層膜(試料6)	158
A.2	1層膜(試料7)	163
A.3	2層膜(試料8)	167
A.4	2層膜(試料9)	170
A.5	3層膜(試料10)	172
A.6	4層膜(試料11)	174
A.7	5層膜(試料12)	176
B	誘電体に BaTiO ₃ を使った試料	178
B.1	2層膜(試料13)	184
B.2	2層膜(試料14)	190
B.3	6層膜(試料15)	196
B.4	10層膜(試料16)	199
B.5	誘電体の連続蒸着	202
C	電場の伝達における PrBa ₂ Cu ₃ O ₇ 膜の効果	208

C.1	PrBCO 膜が0層のとき	215
C.1.1	蒸着膜 (試料 17)	215
C.1.2	蒸着膜 (試料 18)	220
C.1.3	スパッタ膜 (試料 19)	225
C.2	PrBCO 膜が1層のとき (試料 20)	230
C.3	PrBCO 膜が2層のとき (試料 21)	235
C.4	PrBCO 膜の厚さ依存性	241
D	無限層構造 SrCuO_2 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ における電界効果	243
D.1	SrCuO_2 (試料 22)	253
D.2	$\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ (酸素豊富試料)(試料 23)	258
D.3	$\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ (試料 24)	263
D.4	$\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ (試料 25)	268
D.5	無限層構造膜での電界効果	276
	謝辞	277
	参考文献	279

1 はじめに

1.1 銅酸化物超伝導体とキャリアー・ドーピング

多くの金属は低温で電気抵抗が0になる。この現象は超伝導と呼ばれ、1911年に Kamerlingh Onnes が水銀において初めて発見した [1]。これは、Onnes によるヘリウム液化成功の3年後の事であった。その後、金属と不純物を含む半導体とにおいて超伝導体がいくつも発見された。しかし、超伝導転移温度 (T_c) は長らく 30K 以下であった。また、1957年に発表された BCS 理論 [2] も超伝導転移温度の見積りとして 30K 以下を示唆していた。ところが、1986年に Bednorz と Müller が 30K を越える温度で超伝導の兆候を示す La-Ba-Cu-O 系酸化物を発見し [3]、30K を越える超伝導転移温度をもつ超伝導体が存在する可能性を示した。以来、翌、1987年には液体窒素温度よりも高温で超伝導になる、Y 系 [4] ($T_c=90-95K$)、1988年には、超伝導転移温度が 100K を越える Bi 系 [5] さらには、超伝導転移温度が 125K に達する Tl 系 [6] と次々に高い超伝導転移温度を持つ超伝導体が発見されていった。その後、Hg 系酸化物超伝導体で高圧下であるが、超伝導転移温度が、164K の超伝導体が発見されている [7]。

すべての銅酸化物超伝導体は、ペロブスカイト構造を基本とした層状構造をしている。図.1-1 にペロブスカイト構造 (ABO_3) を示す。ペロブスカイト構造には A、B 2種類の金属サイトがあり、(100) 方向に AO 層と BO_2 層が交互に繰り返した構造になっている。AO 層は岩塩型構造で、A サイトの金属イオンは 12 個の酸素イオンに取り囲まれてる。また、B サイトの金属イオンは、6 個の酸素イオンに取り囲まれ、この BO_6 で 8 面体を作り、その頂点を共有して結晶を形成している。この構造を持つものとしては、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ などがある。

図.1-2 に代表的な銅酸化物超伝導体である 214 系の構造を示す。(a) の La_2CuO_4 では (LaO) 原子層が 2 重になり、その $(LaO)_2$ 層と CuO_2 層が交互に繰り返す構造となっている。一方、(b) の Nd_2CuO_4 では La_2CuO_4 の岩塩型構造のユニット $(LaO)_2$ を、図に示すような蛍石型構造をとる Nd_2O_2 層に置き換えた構造となる。これらは反強磁性絶縁体であるが、キャリアー・ドーピングを行なうことにより超伝導が発現する。(a) では、M をアルカリ

土類として、 $(\text{LaO})_2$ 層の La^{3+} を M^{2+} で置換する。例えば、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ では $(\text{LaO})_2$ 層の電荷が x だけ減るために、 $+x$ の正の電荷が CuO_2 面に流れ込むが、これがホール・ドーピングである。一方、(b) では、 Nd_2O_2 層の中の Nd^{3+} を Ce^{4+} 、 Th^{4+} で置換する。例えば、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ では、 Nd_2O_2 層の電荷が x だけ増えるために $-x$ の負の電荷が CuO_2 面に入る。つまり、電子ドーピングが可能となる。このように、銅酸化物超伝導体は CuO_2 面とその上下に横たわるブロック層を持ち、このブロック層からキャリアーのドーピングがなされるという特徴を持つ。このブロック層からのキャリアー・ドーピングという考え方の概念図を図.1-3 に示す。

さて、このようなホール・ドーピング (P型) または、エレクトロン・ドーピング (N型) によって、電子状態はどのように変化するのでしょうか。図.1-4 に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 電子相図を示す [8]。ここで、ネール温度 (T_N) は CuO_2 面での Cu スピンの反強磁性長距離秩序 (AF) が生じる温度である。La 系では、ドーピングとともに T_N が急激に減少し、AF が消失した後で $0.06 < x < 0.25$ の範囲で超伝導を示す。一方、Nd 系でも Ce ドーピングによって T_N は減少していくが、その挙動は、ホール超伝導体である La 系と比べてずっとゆるやかである。 $x=0.14$ 付近で急に AF 相が消え、 $T_c=24\text{K}$ の超伝導があらわれ、やがてドーピングの進行とともに消失していく。この系では、キャリアーがドーブされていくにつれ、反強磁性体絶縁体—高温超伝導体—非超伝導金属と変化していく。

次に、我々が、本実験で用いた 123 系酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) について説明する。図.1-5 に示すように YBCO のユニット・セルは、 c 軸方向に $\text{BaO-Cu(II)O}_2\text{-Y-Cu(II)O}_2\text{-BaO-Cu(I)O}_{1-\delta}$ の原子層からなっていて、Cu サイトには (I) と (II) の 2 種類がある。 $\text{CuO}_{1-\delta}$ 層の酸素量は $\delta=0\sim 1$ で可逆的に変化させることが出来、それにより Cu(I) の価数および、系のキャリアー量が変化する。 $\delta=1$ の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ では Cu(I)、Cu(II) の価数はそれぞれ、 $+1$ 、 $+2$ となり、系にはキャリアーが存在しない。 δ を減らしていくと、Cu(I) の銅原子の中に $2+$ の価数の原子の数が増加し、約 $\delta=0.5$ 以下では Cu(II) にホールがドーブされていく。 $\delta=0$ の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ では Cu(I) と O は b 軸方向に一次元の鎖を形成する。このとき、1 ユニットセルあたり $+1$ のホールが系にドーブされることになるが、CuO 層に 0.5 、各 CuO_2 層にそれぞれ 0.25 分配される。 δ を増加させていくと超伝導転移

温度 (T_c) は低下していくが、 $T_c=90\text{K}$ および、 $T_c=60\text{K}$ 付近にプラトーがあり、超伝導転移温度の低下は δ の増加にたいしてリニアールではない。 $\delta=0.6$ 付近で反強磁性秩序があらわれ、 δ の増加とともにそのネール温度が上昇する。

以上で、述べたように、高温超伝導体においては、キャリアー・ドーピングという考え方は非常に重要である。銅酸化物超伝導体は、2次元 CuO_2 面を持った層状構造をしていて、この CuO_2 面にホールや電子がドーピングされることにより超伝導が発現するからである。また、キャリアー量により超伝導特性は、敏感に変化する。銅酸化物超伝導体においては金属元素の置換や酸素量の調節などの化学的方法でキャリアー・ドーピングが行われている。これにたいして、電氣的にキャリアー・ドーピングを行なう手段として考えられている方法として、次節で説明する FET 構造を利用した電界効果がある。この方法では、結晶の構造を変えことなくキャリアー・ドーピングが行なえるため、キャリアー数の変化だけによる現象を扱うことが出来る。

1.2 電界効果

電界効果とは、図.1-6 に示すような、上部電極/誘電体/超伝導体の積層構造をつくり、上部電極-超伝導体間に電圧を印加し、超伝導体/誘電体界面に誘起される電荷により、超伝導体のキャリアー濃度を変化させ、 T_c やボルテックスのピンニング・エネルギーなどの超伝導性を特徴づける各種物理量を変化させるものである。負のゲート電圧をかけた状態を図に示した。この場合、誘電体に誘起された負の電荷によって、超伝導体中では、誘電体層から遮蔽距離（トーマス・フェルミの遮蔽距離 λ_{TF} ）程度の範囲では、電子が減らされてホールが増加する。すなわち、電圧印加による超伝導体へのホール・ドーピングが行われたことに対応している。ここで、キャリアー変化は、超伝導体の膜厚が厚い場合には超伝導体中で一様でない可能性があるが、この点に関しても後で議論する。ここで述べた、誘電体層にゲート電圧をかけ超伝導体内のキャリアーを変化させることを以下では電界効果という。正電容量 C の誘電体にゲート電圧 V_g をかけた場合、単位面積当たり、 $\Delta N = CV_g/eS$ の数のキャリアーがゲート電圧により変化させられる。ここで、 S は試料の面積であり e は単位電荷である。

電界効果の研究自体は、1960年代にすでに、従来型超伝導体において行われていた。Glover と Sherrill はマイカ上に蒸着した 10nm の Sn と In の薄膜において、 10^5V/cm のゲート電圧を加えることで、 10^{-5}K の超伝導転移温度の変化を報告している [9]。また、Stadler は基板に強誘電体の TGS (Triglycine sulfate) を用いることで、誘起されるキャリアー量を増加させ、Sn の超薄膜において、転移温度を 10^{-3}K 変化させている [10]。しかし、従来型超伝導体においては、超伝導体のキャリアー濃度が大きいために、ゲート電圧を加えることで変化させることの出来るキャリアーの割合は小さく、超伝導特性の変化は非常に小さい。

ところが、酸化物超伝導体は、キャリアー濃度が金属に比べて一桁程度小さく、むしろ、半導体に近いくらいである。そのため、ゲート電圧によって変化させることの出来るキャリアーの割合は大きくなり、諸物性量の変化も大きいと考えられる。そのため、近年、特に非常に薄い膜が作成可能なこともあり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) を利用して、電界効果の実験が幾つか行われてきた。

Fiory *et al.* [11] は、1990 年に、厚さが 30nm から 100nm の YBCO 薄膜を用い、電界効果のために平行に置くコンデンサーとして、厚さ $7\mu\text{m}$ のカプトンを使う試料を作った。彼らは、主として、カイネティック・インダクタンスを測って議論しているが、YBCO 薄膜の厚さが数 100Å と厚いこともあり、電界効果は小さかった。

Xi *et al.* [12] は、(100) 配向の単結晶の SrTiO_3 を基板に使い、そのうえに、YBCO 薄膜、電界効果のためのコンデンサーとして厚さが 400nm の SrTiO_3 膜をパルス・レーザーを使った成膜でつくり、電界効果の実験をしている。そして、厚さが 5nm の YBCO 膜において、電界効果による抵抗の変化を測っている。また、彼らは、パルス型のゲート電圧をかけてその応答も調べている。

また、Xi *et al.* は [13]、さらに薄い YBCO 薄膜を作り、厚さが、1 ユニット・セルから順次、2、4、8 ユニット・セルまでの超薄膜で、電界効果による抵抗の変化、抵抗がゼロになる温度の変化を調べている。ただし、厚さが 1 ユニット・セルの超薄膜は超伝導にはなっていない。彼らは、電界効果を、誘電体に誘起された電荷によるキャリアー数の変化として解析している。つまり、電界効果はキャリアー数の変化に比例しているのである。その依存性は大きいゲート電圧では非線形になるが、最大 25% の電界効果による抵抗と転

移温度の変化を観測している。

さらに、Walkenhorst *et al.* は [14]、基板上に厚さが4 ユニット・セルの YBCO、400nm の SrTiO₃ を順に積層した構造の薄膜で電界効果の実験を行い、臨界電流の電界効果による変化、磁場中における抵抗の温度変化のアーレニウス・プロットの傾き (U) の電界効果による変化、さらには、ゼロ磁場における Kosterlitz-Thouless 転移の転移温度 T_{KT} の電界効果による変化を調べている。彼らは、この転移温度を、電流電圧特性の指数が3 になるところから求めている。ここで、 U の大きさは温度範囲により2種類存在し、そのうちひとつは、電界効果により T_{KT} の変化より大きい変化を示した。また、臨界電流の電界効果による変化も同様に、 T_{KT} の変化の3.5 倍くらいである。

さて、IBM グループによる電界効果の実験であるが、1991 年に、Mannhart *et al.* は [15]、Nb をドーブした SrTiO₃ 基板を電極のひとつとし、その上に、電界効果の実験のための誘電体として SrTiO₃ を 500nm 積層し、さらにその上に超伝導体 YBCO が積まれている試料を作った。YBCO 膜の厚さは、4nm から、10nm であり、彼らは、この系で、抵抗の電界効果による変化として最大 12%、臨界電流の変化として、最大 50%もの変化を得ている。これらの変化は同じゲート電圧の強さに対してであり、臨界電流の電界効果は抵抗の電界効果と比べて非常に大きい。彼らは、この臨界電流の電界効果を、ボルテックスのピンニング・エネルギーの変化として考えている。しかし、それで説明がうまくできているわけではない。

また、Kawahara *et al.* は、電界効果のための誘電体として BaTiO₃ を使い、反応性蒸着法で成膜した YBCO 薄膜で抵抗の電界効果による変化を測定した [16]。この試料の構造は、SrTiO₃ (001) 基板の上に、YBCO 薄膜、誘電体、銀電極という順で積層された構造である。

ここまでは、ふつうに作られた YBCO 薄膜であったが、Mannhart *et al.* は [17]、ウィーク・リンクを含む高温超伝導体 YBCO で電界効果の実験を行い、この場合電界効果が、非常に大きく、超伝導転移温度の変化として 30K という値を得ている。

これらの YBCO での電界効果の実験及び、従来型超伝導体における電界効果の実験については、誘電体にたまったチャージからのクーロン力によるキャリアー数の変化として解

析されてきたわけであるが、YBCO 系においては、超伝導体に一様に電界がかかり、酸素原子の再配置によって、ゲート電圧による物理量の変化が理解できるという理論が提出されている。Chandrasekhar *et al.* は [18]、モンテカルロ・シミュレーションで、酸素の再配置によって、酸素の一次元鎖のつながり方が変わり、そのために、Cu 原子の価数の変化から、キャリアー・ドーピングが起きるというモデルで電界効果を理解しようとした。また、Aligia *et al.* は [19]、ハバード・モデルを使った別の酸素の再配置モデルを提出している。

実験によるこれらの酸素再配置モデルの間接的なサポートは、Kula *et al.* による電界効果のエイジング効果の実験結果の説明と関連づけてなされている [20]。彼らの試料は、電界効果のための誘電体として、 SrTiO_3 の基板をそのまま使い、rf スパッタによって YBCO 薄膜が成膜されていて、レーザーで焼くことによってパターンニングされている。

YBCO 以外の物質を使った電界効果の実験としては、Frey *et al.* による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ (BSCCO) を使った実験がある [21]。彼らは、この系での電界効果を YBCO での電界効果と比較し、Cu あたりのキャリアー数で解析すると、2つの超伝導体で電界効果は等しいことを報告している。この系では、YBCO のような、酸素の一次元鎖がないので、先に述べた、酸素の再配置モデルでは理解できない。むしろ、単純なキャリアー数の変化として理解するほうが適当である。

また、超伝導体ではないが、高温超伝導体関連物質として、 $\text{SrCuO}_2/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ というヘテロ構造の無限層構造薄膜 (SrCuO_2) において、Ahn *et al.* が電界効果の実験を行っている [22]。電界効果の大きさとしては、3.5%の抵抗の変化を室温で観測している。かれらは、パルス電圧によってゲート電圧をかけて実験を行い、この物質が、持久性の低電圧強誘電体電界効果デバイスとして、応用できると述べている。

1層という超薄膜での実験に関しては、正常状態の抵抗の電界効果についての報告はあるが、超伝導特性を反映する超伝導転移温度、ピンニング・エネルギー等についてはまだ実験が成されていない。本論文では、今まで測定が行われた試料よりも、さらに薄い超伝導超薄膜においてゼロ磁場中と磁場中の両方で電界効果の実験を行い、各種の量の間の相関関係、膜厚依存性を調べた結果を述べる。

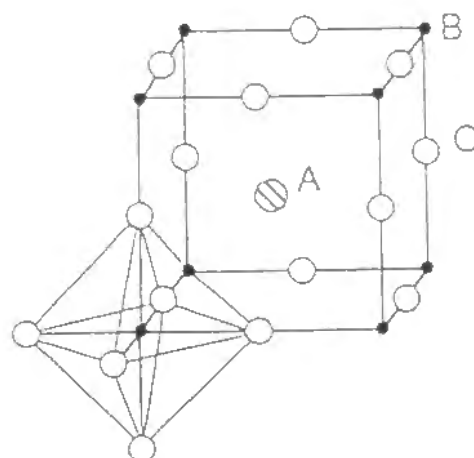


図.1-1 ペロブスカイト構造

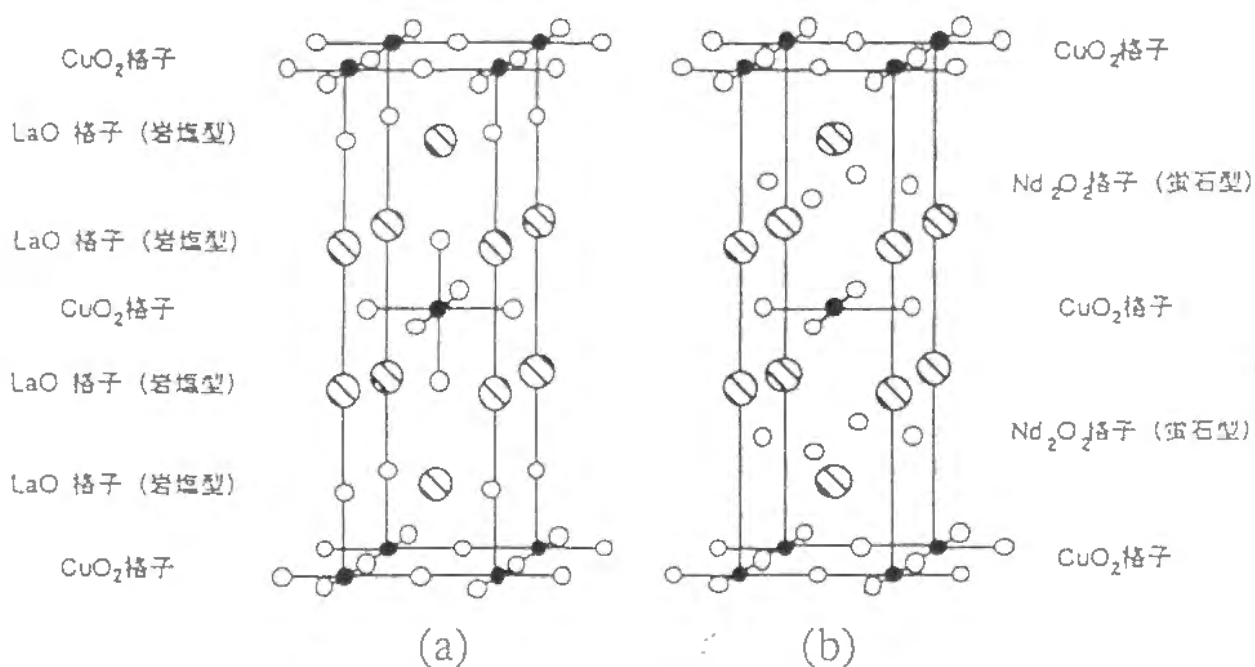


図.1-2 214系の結晶構造

(a) La₂CuO₄の構造
 (b) Nd₂CuO₄の構造

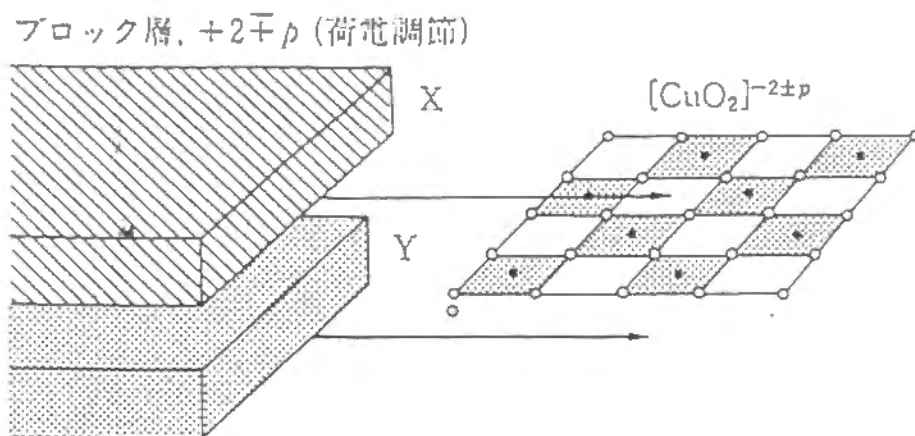


図.1-3 ブロック層の概念図

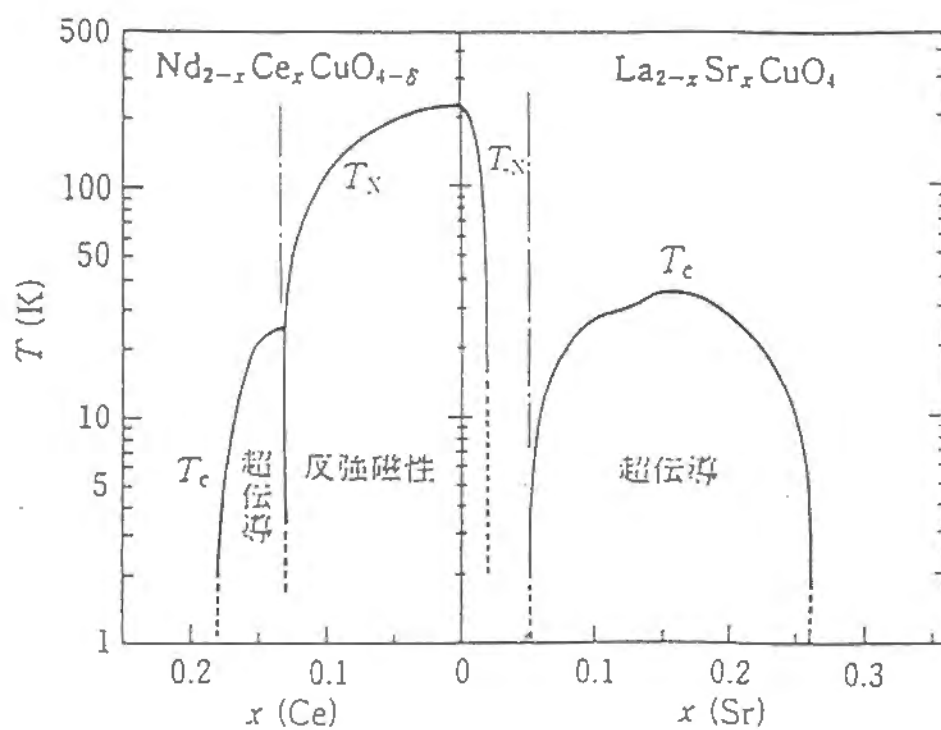


図.1-4 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の電子相関図

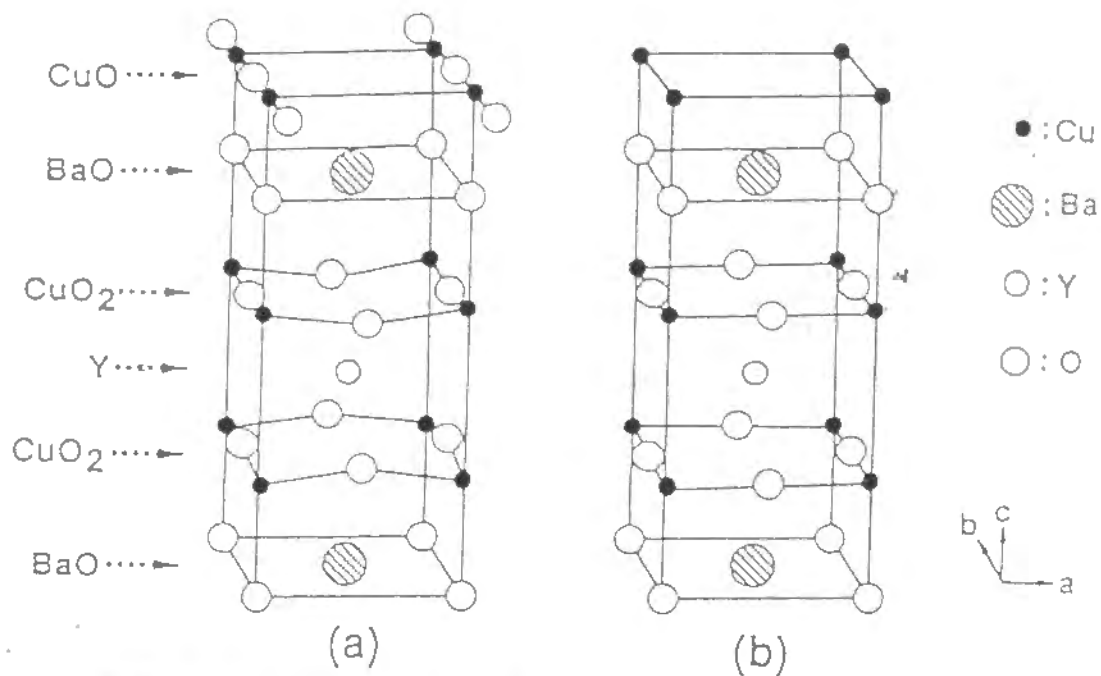


図.1-5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造

(a) $\delta=0$ (b) $\delta=1$

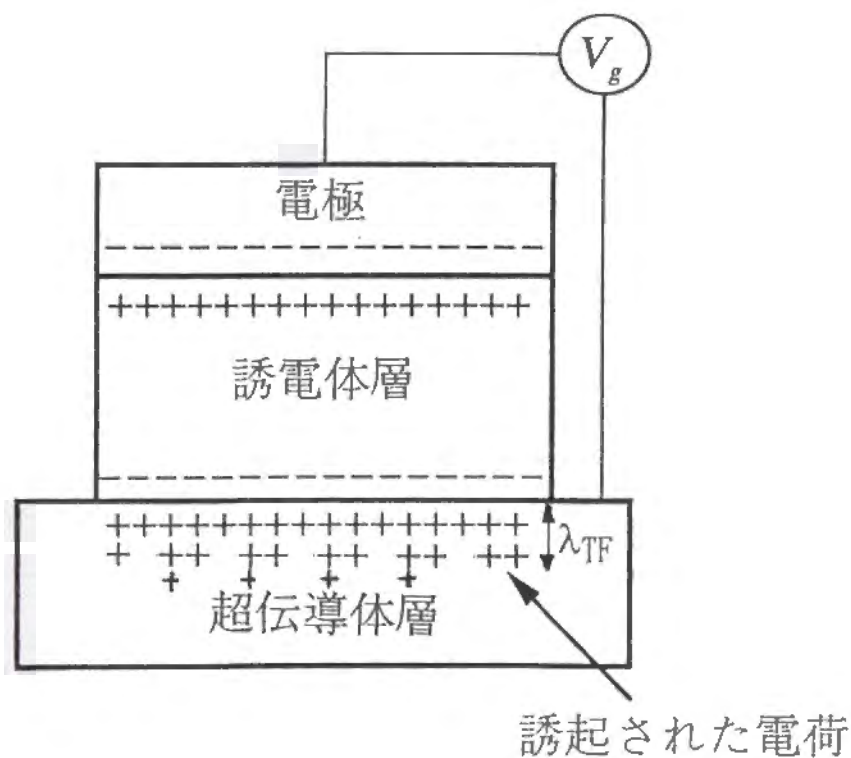


図.1-6 電界効果の概念図

2 超薄膜試料の作成方法とその評価方法

この章では、試料の作成法である蒸着法を述べた後に、試料の評価方法として X 線回折、反射高速電子線回折、原子間力顕微鏡について述べる。

2.1 反応性蒸着法

反応性蒸着法とは、真空中で金属元素を独立に蒸発させて、試料を作成する基板上で活性ガスと反応させることにより、それらの化合物としての単結晶状の薄膜をエピタキシャルに成長させる方法である。エピタキシーとは、1つの結晶の特定の結晶面上に、別種の結晶が一定の方位を持って成長する現象である。

蒸着法とは、真空容器内に蒸発源と基板を向かい合わせに設置し、加熱されて蒸発源から飛来する物質を基板に付着させて薄膜を作る方法である。蒸着を真空中で行なうのは、いくつかの理由があって、まず、1つには、蒸発源と空気の反応を防ぐためであり、2つめには、蒸発した物質が空気分子により散乱されたり酸化されたりするのを防ぐためである。また、膜の生成中に空気分子が混入したり反応したりすることを防ぐためでもある。簡単な気体分子運動論によると蒸発原子の平均自由行程 λ は、 n を単位体積あたりの気体分子数、 ρ を気体分子の直径として、 $\lambda(\text{cm}) = 1/(\pi\rho^2n) \sim 10^{-2}/Pr$ となる。ここで、 Pr は Torr の単位で表わしたこの系の圧力である。この式により、 λ が、我々の装置における蒸発源と基板の距離に相当する 100cm になるためには、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr の真空度が必要である。この真空度が達成されたときに、蒸発原子は基板面まで到達できるようになる。

物質を蒸発させる方法には抵抗加熱と電子線加熱の2種類の方法がある。抵抗加熱はタングステンやタンタル等のボートまたはフィラメント、あるいは、アルミナやカーボンの坩堝のなかに蒸発物質をいれて電流を流し加熱することにより蒸発させる方法である。この方法は装置と操作が簡単であるが、プラセオジウム (Pr) のような高融点物質を蒸発させることは出来ないし、ボートや坩堝と蒸発物質が反応するという欠点がある。電子線加熱は、蒸発物質に電子線を照射することにより局所的に加熱し、蒸発させるのでこのような制限が少ない。我々は、抵抗加熱と電子線加熱の両方を適宜使った。

図.2-1 にこの研究で用いた薄膜製造装置（日本電子製 JST-EB2000）の模式図を示す [23]。

主排気ポンプとしては油拡散ポンプ (図中の DP) を使用し、 $\sim 10^{-5}$ Torr の到達真空度を得ている。油拡散ポンプのバックは油回転ポンプ (RP) により排気しているが、酸素ガス導入時には排気効率を高めるためにメカニカル・ブースター・ポンプ (MBP) を作動させている。蒸発源は、抵抗加熱を 4 基、電子加熱 (日本電子製 JEB G-203UB 型) を 4 基備えてある。蒸発源の使い方としては、Cu と Sr をアルミナ製坩堝を用いた抵抗加熱で蒸発させ、Y、Ba、Pr、Ti は電子線加熱によって蒸発させた。基板には $\text{SrTiO}_3(001)$ を用い、熱伝導性のよい銀ペーストでホルダーに密着させ、ホルダーの裏側からシース・ヒーターで、最高 800 °C まで加熱することが可能になっている。基板温度はホルダーに差し込まれた熱電対でモニターしている。反射高速電子線回折 (RHEED) 装置が組み込まれており、蒸着中のその場観察が可能である。シャッターは各蒸着源の上部と基板の直下にあり、それぞれ独立して操作できる。

膜厚計には、水晶振動子式のものをを用いた。水晶振動子の固有振動はその質量により変化する。各金属の蒸発速度は基板直下に配置した膜厚計によりモニターし、定比組成になるように蒸発源のパワーを調節した。膜厚計センサーは基板と異なる位置にあり、また水冷されているので、実際に基板に蒸着される膜厚とは一致しない。そのため膜厚は、RHEED 振動のモニターから決定し、さらに X 線回折におけるラウエ関数のピークから確認した。

また、蒸発源の近くにも膜厚計をおき、この膜厚計を利用して、各成分毎に自動制御し、成分比を一定とする方法も使った。この膜厚計の更正是、上に書いた、基板近くの膜厚計で行なった。

酸化剤としては、マイクロ波 (2.45GHz) 励起した酸素プラズマをニードル・バルブで流量を調節し、基板近傍に導入した。流量は 25cc/min. とし、基板付近のおよその酸素分圧は、 10^{-2} Torr である。反応性蒸着法での蒸着速度は、YBCO と PrBCO については $0.6\text{\AA}/\text{sec}$ 、 SrTiO_3 の場合については $0.5\text{\AA}/\text{sec}$ で行い、基板温度は YBCO と PrBCO については 680 °C で行い、 SrTiO_3 については 690 °C で行った。また、蒸着終了後、十分に酸化するために、チャンバー内に約 100Torr の酸素を導入してから冷却した。ただし、ここの細かい条件は、違う場合もあるし、我々は、誘電体に BaTiO_3 を使ったり、また、無限層構造薄膜のような他の薄膜も作ったので、その細かい条件等は後で述べる。

2.2 超薄膜試料の評価方法

我々の作成した超薄膜試料の結晶性およびlayer by layer 成長過程の表面状態を評価する方法として、X 線回折、反射高速電子線回折、原子間力顕微鏡を用いた。この節では、その方法について述べ、次章でその結果を述べる。

2.2.1 X 線回折法 (XRD)

X 線回折には 2 軸の X 線回折系 (理学電気製) を使用し、 θ - 2θ スキャン・モードの測定を行なった。X 線源は X 線回折用封入型 X 線管より発生する Cu-K α 線 (50kV, 40mA) を使用した。試料からの散乱光はグラファイト (0002) 単結晶で再度回折し単色化した後、シンチレーション・カウンターで検出した。試料は基板の c 軸 (結晶の成長方向) が測定方向となるように固定した。また、試料の面内方向の測定には 4 軸の X 線回折計を用いた。

X 線回折法により、我々は、結晶の結晶軸の長さをみつかり、また、膜厚を求めて膜厚計の更正を行った。

2.2.2 反射高速電子線回折 (RHEED)

RHEED は反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction) の略である。LEED (低速電子線回折) が低速の電子線を試料表面に垂直方向から当てて、回折を行わせるのに対して、RHEED は試料表面に、水平方向から角度にして数度程度の非常に浅い角度で 10~50keV 程度の電子線を入射させ、反射してきた電子線を蛍光スクリーンに投影させる。入射角度が浅いため、結晶のごく表面に近い部分のみからの反射を得ることができ、表面の構造に極めて敏感である。

電子の波長 λ は加速電圧と以下の関係にある。

$$\lambda \simeq \frac{1.225}{\sqrt{V + 10^{-6}V^2}} \text{ (nm)} \quad (1)$$

我々の使っている加速電圧は 20kV であるため λ の値は 0.0061nm となる。通常の結晶の最近接原子間距離は、0.1nm のオーダーであるため回折の像を得ることが出来る。これは、加速電圧が数 100V であり、電子の波長としては 0.1nm 程度になる LEED に対しより多くの細かい情報が得られる。

また、我々は、蒸着機の中に装置を組み込んだために成長を中断することなく結晶の成長をモニターすることが可能である。実際に、回折現象を考察するためには逆格子の概念を用いる。逆格子は実空間での結晶格子をフーリエ変換したものであり、その単位ベクトル a^* 、 b^* 、 c^* は次の式で表される。

$$a^* = 2\pi \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} \quad (2)$$

$$b^* = 2\pi \frac{c \times a}{a \cdot b \times c} \quad (3)$$

$$c^* = 2\pi \frac{a \times b}{a \cdot b \times c} \quad (4)$$

ここで、 a 、 b 、 c は実空間での格子の単位ベクトルである。簡単にわかるように、たとえば、実空間での fcc 構造は逆格子空間では bcc 構造となり、また、実空間での bcc 構造は、逆格子空間では fcc 構造となる。逆格子の概念が便利なのは、結晶は周期構造を持つために、逆格子ベクトルの組が可能な回折パターンを決定するからである。

実際に測定されたパターンを考察するために、エバルト球の概念を用いる。エバルト球というのは、逆格子空間の原点を通り半径が今回折を考えている電子線の波数 $k = 2\pi/\lambda$ に等しい球のことである。また、中心の位置であるが、球の中心と原点とを結ぶ線分が入射電子線の波数ベクトル \vec{k} に等しくなるように取る。この球と逆格子の格子点との交点が観測される干渉波の存在する点、つまり、RHEED パターンとして見える点である。

欠陥のない完全な表面では観測されるパターンはスポットになるはずである。しかし、実際には、原子レベルでのステップを持つ表面の測定を行うとストリークとして測定されることが多い。この原因ははっきりとは解明されていないが、定性的には以下のような説明が与えられている。電子線は結晶の表面のごく近い部分にしか当たらないため逆格子点は c^* 方向にのびてロッド状になる。また、エバルト球の半径は逆格子点の間隔の数十倍と大きいいため、表面は平面に近似できる。このため交点は c^* 方向に伸び、結果としてパターンは点ではなく線として観測されるというのである。もう一つの説明としては、原子層ステップの問題である。電子線の干渉距離内では完全にフラットな表面も、ごく微細な視点からは原子層の高さのステップが多く存在する不完全な表面であり、そのため観測されるパターンがストリークになるという考え方である。

表面の平坦さと観測されるパターンとの関係は、図.2-2 のように表される。大きな凹凸が試料表面にある場合、回折パターンはぼやけたスポットとなる。表面がなだらかになるにつれて、ストリーク上になり細くのびてくる。

鏡面反射鏡度が薄膜の成長に伴って振動すること、つまり、RHEED 振動が、GaAs のモレキュラー・ビーム・エピタキシー (MBE) 成長中 [24] や、金属薄膜成長中 [25] で観測されている。1990 年には、Terashima *et al.* は銅酸化物超伝導体の成長中にもこの振動を観測した [26]。この RHEED の鏡面反射の強度振動は、光の反射とのアナロジーで、図.2-3 の模式図のように考えて理解できる。薄膜が層状成長する場合、2 次元核が形成されて表面に凹凸ができる。このため反射ビームは弱くなるが、単原子層、あるいは単分子層が成長し終わると再び平坦になり、反射ビームの強度は回復する。この強度振動の周期は、層の高さが成長する時間に対応している。従って、強度振動を利用することで膜厚を厳密に制御し、layer by layer で作成する超薄膜や超格子の作成が可能となる。

我々は加速電圧を 20kV とし、反射した電子線を蛍光板に写し出し、写真の撮影と鏡面反射の強度振動の観測を行った。

2.2.3 原子間力顕微鏡 (AFM)

1983 年の走査型トンネル顕微鏡 (STM) の発明 [27] 以来、試料表面にそって尖った探針を機械的に走査する多くの走査型プローブ顕微鏡が開発されてきた。原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) もその 1 つである。原子間のばね定数よりも弱いばね定数を持つカンチレバーを用いて、導電性および、非導電性試料ともに原子分解能で観察することが出来る。

ここで用いた AFM (Digital Instruments 製 Nano Scope2) は大気中で試料表面を観察するため、表面に炭酸、水、有機物などの吸着物があると考えられ、原子像は得られなかった。しかし、表面の平坦性やモルフォロジーの評価には極めて有効である。

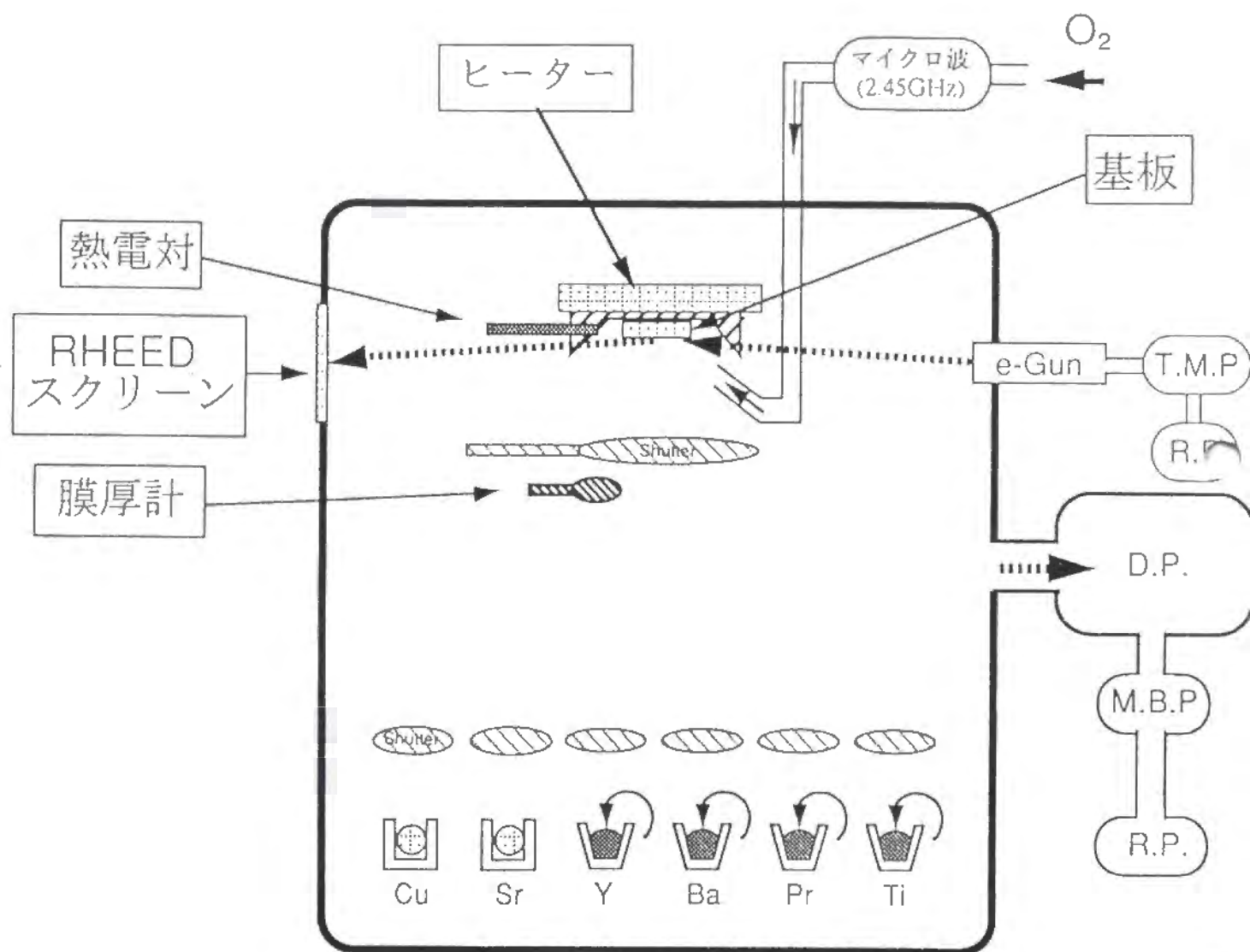


図.2-1 蒸着機の模式図

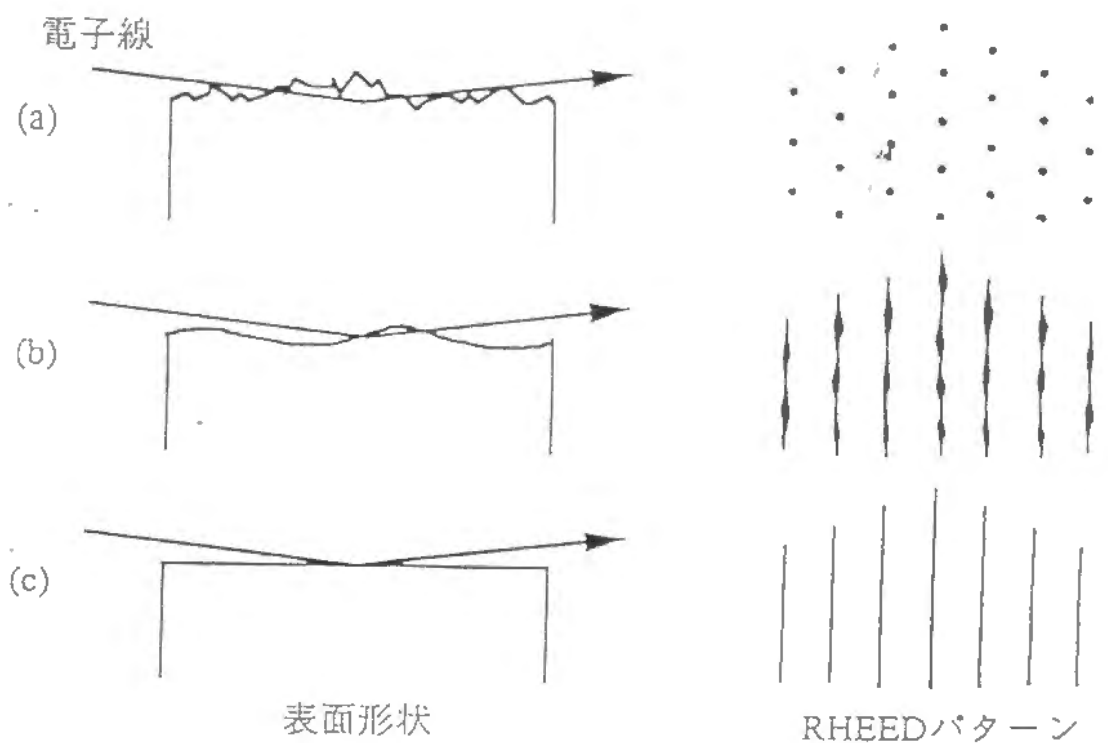


図.2-2 表面形状による**RHEED**
パターンの変化

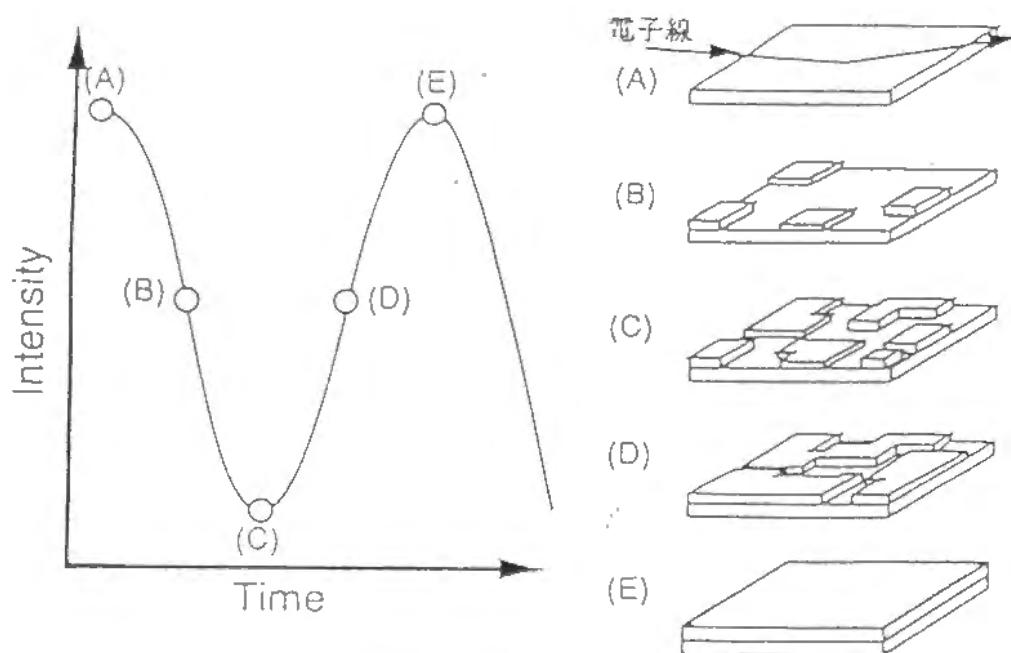


図.2-3 表面状態と**RHEED**の強度
変化の関係を示す模式図

3 電界効果測定用の試料の構造と評価

まず、電界効果測定のための試料の構造とその作成条件を述べる。その後で、超薄膜試料の評価として、X線回折、反射高速電子線回折、原子間力顕微鏡による観察の結果について述べる。

3.1 試料の構造と作成条件

この章では、はじめに、我々が実験に使った試料の構造を述べ、その後、X線回折による膜厚の更正、RHEEDとAFMによる表面状態の評価について述べる。我々は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) を用いて、電界効果の実験を行ったのであるが、電界効果のためのコンデンサーとしては、 SrTiO_3 と BaTiO_3 の2つの強誘電体を使った。特徴としては、 SrTiO_3 膜の方は、比誘電率が大きく、少ないゲート電圧で大きなキャリア変化を達成することが出来る。しかし、リーク電流が大きくゲート電圧耐性が弱い。そのため、大きなゲート電圧での測定は出来ない。逆に、 BaTiO_3 膜は、比誘電率が比較的小さいのであるが、ゲート電圧耐性は強い。そのため、同じリーク電流の元では、 SrTiO_3 膜を使った試料より、大きなゲート電圧をかけることが出来る。試料作成の時期などの違いにより、上記2種類の試料には形状の違いもあるが、この章では、誘電体として SrTiO_3 を使った試料について述べる。誘電体として BaTiO_3 を使った試料については付録で述べる。この章で述べる試料は、反応性蒸着法によって誘電体も作られていて、超伝導体薄膜の上に誘電体が積層されている。我々は、これを正構造の試料と呼んでいる。同じ構造は、メリーランド大のグループによっても作成されている [12, 13, 14]。また、我々は、誘電体を超伝導体層よりも下に成膜した構造も作ったが、この構造については、付録で述べる。

我々は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板を使ったわけであるが、これは、この基板の格子定数が、YBCOの格子定数に近く、そのため、YBCOの結晶の成長を助ける効果があるからである。しかし、格子定数は近いのだが、少しだけ違うために、その影響で、YBCOの結晶格子がゆがむという問題もある。そのため、 SrTiO_3 基板上に成膜されたYBCO薄膜の超伝導転移温度は、一般に、少し低くなる。一方、我々は、 MgO 基板も使ったわけであるが、この MgO 基板は、この、結晶格子のゆがみが発生しないという利点があるのと同時に、格子定数の

違いが大きく、厚い膜の場合は、ある程度の厚さを積層することにより薄膜を成長させることが出来るのだが、超薄膜の成膜においては、基板からの結晶の成長を助ける効果が無く、YBCOの結晶構造を作成できないこともある。我々は、両方の基板を試し、 SrTiO_3 基板を使うことにした。また、(001)配向の基板上に蒸着した理由は、c軸配向の試料を成膜するためである。この基板の結晶軸の向きにより、蒸着で成長する薄膜のc軸の方向はコントロールできる。たとえば、(110)配向の基板を用いることにより、基板面と垂直でないc軸を持つ薄膜を蒸着することもできて、この場合は、c軸の向きが不一致の面が存在し、そこを境とした大きなグレイン構造を持つ試料を作成できる。

また、YBCOのYはCe、Tbを除く希土類金属で置換することが可能で、Pr以外では超伝導転移温度が90K程度の高温超伝導体になる。Prの場合にはYBCOと同じ構造の $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (PrBCO)が出来るが、半導体的である。PrBCOが超伝導を示さないのは CuO_2 層にホールがドーピングされていないためである。この理由としては、Prが+3価より大きな価数をとることや、Prの4f電子とOの2p電子とのhybridizationなどが提案されている。前者の可能性を否定する実験結果が多いが、まだ未解決である。

ここでは、PrBCOがYBCOと同様の構造をとり、超伝導を示さないことを利用して、YBCO超薄膜を作成するときのバッファ層として用いた。Shimura *et al.*によれば、1ユニット・セルの厚さのYBCO超薄膜が超伝導体となるためには、図.3-2に示すようにPrBCOで上下にサンドイッチする必要がある[28]。これは、超伝導が発現するYをはさんだ2つの CuO_2 層にホールをドーピングするためには、その上下にBaO-CuO-BaOからなる電荷貯蔵ブロックが必要なためである。1ユニットセルよりも厚い厚さのYBCO薄膜でも、最下層のYBCO層にホールをドーピングするために、その下に電荷貯蔵ブロックを形成出来るようにPrBCO層を成長させておくことは重要である。電界効果の測定のためにはYBCO層の表面は $\text{CuO}_{1-\delta}$ 層になっているので、ここに SrTiO_3 層を成長させると、YBCOの側から見てBaO- $\text{CuO}_{1-\delta}$ -SrOのブロック層が出来て、最表面の CuO_2 層にもホールが供給されるので、 SrTiO_3 との界面のYBCO層も超伝導になる。

電界効果のためのコンデンサーの強誘電体として、 SrTiO_3 を使い、正構造で作成した試料の構造の模式図を図.3-1に示す。我々は、この構造の試料を、この論文の解析の主たる試

料として使っている。(a)はこの構造の積層構造であり、(b)はその平面構造、つまりマスクパターンである。ただし、マスクの大きさは、この図の2分の1の大きさのものも使っていて、これを、小さいパターンのマスクと呼ぶ。これに対応して、図に挙げてある大きさのマスクを大きいパターンのマスクと呼ぶ。図に示すように、4端子法で測定される超伝導体の部分を完全に誘電体は覆っていて、面内方向について一様なキャリアー変化での電界効果が測定できる。

基板には $\text{SrTiO}_3(001)$ を使い、まず、基板上に $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7(\text{PrBCO})$ のバッファ層を6ユニットセル (UC) の厚さ、蒸着する。このとき、図.3-1の平面図にあるようなマスクを使っている。ただし、YBCO 1UC 膜の場合は、もう少し厚くした。また、YBCO 膜が厚い場合にバッファ層を薄くした場合もある。誘電体がその下に存在する薄膜のエッジで割れるのを防ぐため、誘電体の下に存在する薄膜の厚さをあまり厚くできないからである。ここで、PrBCO と YBCO 1層の厚さは約 11.8\AA である。細かい差異については、測定データを見せるときに述べる。PrBCO 膜の上に YBCO 膜を1UC から5UC まで各種の膜を積層し、その上に、保護膜として、 SrTiO_3 を 30\AA 蒸着した。ここまでの蒸着は、酸素分圧 10^{-2}Torr 、基板温度 680°C でおこなった。酸素の吹き付け方向は、基本的には、図.3.1の平面図で、右の方向から酸素を導入した。その後、酸素中 (100Torr) で冷却し、蒸着機の外に取り出して、マスクをはずし、今度は、4端子法測定用の電極を付けるために一部のYBCO 膜の上には誘電体層を積まないため、その部分を隠すマスクをつけて、ゆっくりと、温度を上昇させ、 690°C まで上げた。温度上昇のスピードは $10^\circ\text{C}/\text{分}$ である。また、ここで使ったマスクは基板面から、 1mm の高さにある。何故かという、高温にした状態で、試料と密着したマスクの下にYBCO 薄膜が存在すると、その部分のYBCO 薄膜は、温度がマスクがない部分よりかなり高温になってしまっていてダメージを受けたり、あるいは、高温中で酸素の少ない状態の置かれるために酸素が抜けてしまったりする。そして、特に、マスクの端の部分などで、完全に絶縁体になってしまう。そのために、マスクを、試料より少し離して置く必要があるのである。このためにマスクに隠された部分の境界がシャープにはならないが、抵抗の低いYBCO 薄膜を全体に作るためには必要である。その後、電界効果のための誘電体として、 SrTiO_3 を 1200\AA から 2000\AA まで各種あるが、それを、蒸

着した。その後、酸素中 (100Torr) で、冷却し、室温で、白金電極を 400Å 蒸着した。4 端子法測定用の白金電極が、保護膜 SrTiO_3 の上に蒸着されているが、この保護膜の垂直方向の抵抗は膜厚が非常に薄いため無限小であり、測定するときには考えなくてよい。成膜条件は、様々な理由によりいくつか違いがあったりするが、それは、後の章で測定データとともに述べる。

3.2 超薄膜試料の評価

X 線回折法により、薄膜が c 軸配向膜であることを確かめ、膜厚を測定した。また、反射高速電子線回折 (RHEED) と原子間力顕微鏡 (AFM) により、試料の表面状態を調べた。

ここで、薄膜の表面状態の評価を考えるために薄膜の成長様式を説明しておく。電界効果の測定では、誘電体層の SrTiO_3 と YBCO との界面が重要であり、界面の粗さが大きくなると、ゲート電圧印加時に誘電体のショートが起こったり、YBCO 層の面方向に不均一なキャリアー変化が起きたりする。平坦な界面にするためには YBCO 薄膜の表面が平坦である必要がある。表面の平坦性は薄膜の成長様式により決まる。薄膜の成長様式は、一般には図.3-3 に模式的に示すような 3 つに分類される。

1) Volmer-Weber 型

基板上で複数の原子が凝集して核が出来、飛んでくる原子が次々に核に集まって 3 次元的に成長する様式である。蒸着とともに核が成長して合体し、やがて連続的な膜になる。蒸着原子間の相互作用が強い場合に、この成長様式をとる。よく知られた例は、NaCl 基板上に Au を成長させたものがある。

2) Frank-van der Merwe 型

飛来原子が基板を均一に覆い、単原子層 (あるいは単分子層) を逐次形成する成長様式で、layer-by-layer growth ともいわれる。半導体や金属のエピタキシャル成長のような、基板と蒸着物質の相互作用が強い場合、この成長様式をとる。 BaTiO_3 に代表されるペロブスカイト型の酸化物はこの様式で成長することが多く、良質の薄膜が作成されている。

3) Stranski-Krastanov 型

基板上にはじめの数原子層 (あるいは数分子層) が層状に成長した後、3 次元的な核が

成長する様式である。典型的な例は、GaAs 上に InAs を成長させたもので、この場合、2 層まで層状成長し、その後 3 次元的に成長する。

平坦な表面が得られる成長様式としては 2) が望ましく、これについては、反射高速電子線回折 (RHEED) および原子間力顕微鏡 (AFM) で検討を行なった。

3.2.1 X 線回折法 (XRD)

図.3-4(a) に、基板温度 680 °C で、SrTiO₃(001) 基板上に成長させた、膜厚が 15 ユニット・セル (UC) の YBCO 薄膜の X 線回折パターンを示す。この試料の膜厚を蒸着中の膜厚計の読みから決めると、176.2Å である。(a) の (001) ピーク付近を拡大したものが (b) であり、メインピークのまわりに衛星反射が見えているのがわかる。

X 線の結晶による回折は、電子によるコンプトン散乱が素過程であり、X 線の回折強度は一般に、

$$I = I_e F^2 G^2 : I_e = I_0 \frac{1}{R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (5)$$

とあらわされる。ここで、 I_0 は入射 X 線の強度、 F は構造因子、 θ は散乱角である。また、 m は電子の質量であり、 e は電子の電荷である。 R は散乱の原点からの回折強度をはかる場所の距離であり、 I_e は試料とシンチレーションカウンターの幾何学的な配置で決まるので、散乱強度と呼ばれる。また、 F は結晶構造によって決まる。それにたいして、 G はラウエの回折関数といわれるものであり、結晶のサイズによって決まる因子である。いま、実空間における結晶の基本並進ベクトルを a 、 b 、 c とし、 $M_1 a$ 、 $M_2 b$ 、 $M_3 c$ を 3 つの辺とする平行 6 面体の結晶を考える。ここで、 M_1 、 M_2 、 M_3 は整数である。このとき、ラウエの関数は各単位格子からの散乱を結晶格子全体について合成する因子であり、 G^2 は次のようにあらわされる。

$$G^2 = \frac{\sin^2(M_1 \pi S a)}{\sin^2(\pi S a)} \frac{\sin^2(M_2 \pi S b)}{\sin^2(\pi S b)} \frac{\sin^2(M_3 \pi S c)}{\sin^2(\pi S c)} \quad (6)$$

ここで、 S は散乱ベクトルであり、散乱ベクトルと入射ベクトルの差を X 線の波長で割ったものである。

図.3-4(a) の X 線回折パターンには、YBCO からは (001) ピークしかなく、YBCO は基板にたいして c 軸方向にエピタキシャル成長していることがわかる。したがって、いま、 c

軸方向についてのみ考えると、 $S \cdot c = l(l \text{ は整数})$ のときにラウエ関数は大きな極大値をとる。また、極大と極大とのあいだに $(M-2)$ 個の副極大、つまり衛星反射を持っている。副極大どうしの間隔は π/M であり、衛星反射より膜厚を見積もることが出来る。X 線回折の結果から計算した膜厚は 176.8\AA であり、膜厚計から求めた厚さである 176.2\AA とほぼ一致した。

3.2.2 反射高速電子線回折 (RHEED)

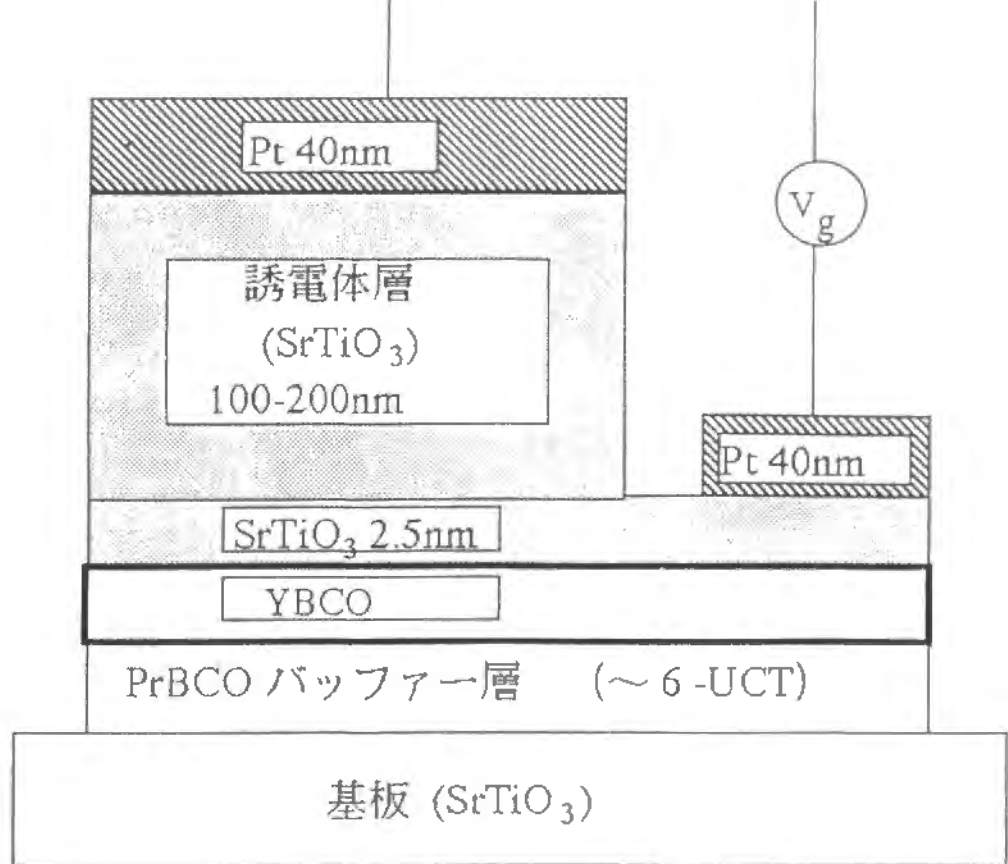
図.3-5 に、基板温度 680°C で、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に、PrBCO を 6-UC、YBCO を 2-UC、 SrTiO_3 を 30\AA の厚さでそれぞれ順に蒸着したときの RHEED のその場観察写真を示す。基板自身から、 SrTiO_3 を 30\AA 蒸着した後までストリークが保たれており、平坦な薄膜がエピタキシャル成長していることがわかる。

図.3-6 に、PrBCO の RHEED の強度変化をレコーダーに書かせた結果を示す。4-UC の厚さの膜を連続して蒸着したところ、そのあいだに 4 回の振動が見られた。これは 1-UC の厚さを成長単位とした 2 次元成長が起こっていることを示している。また、蒸着が終了した後までも強度の回復が続いており、これは、蒸着終了後も表面原子のマイグレーションが起こって平坦性が回復しているためと考えられる。

RHEED 振動の観察から、1UC の厚さの膜を作るのに必要な蒸発量を決め、これを利用して、PrBCO、YBCO 超薄膜の膜厚を、ユニット・セル単位で制御した。また、蒸着休止中のマイグレーション効果を利用するため、適当な膜厚ごとに時間をおき平坦性の回復を助けた。

3.2.3 原子間力顕微鏡 (AFM)

図.3-7 に $\text{SrTiO}_3(30\text{\AA})/\text{YBCO}(2\text{-UC})/\text{PrBCO}(6\text{-UC})/\text{基板}$ の構造における表面の AFM 像を示す。(a) をみると特に析出物も見られず、均一な表面が広がっていると考えられる。また、(b) は表面のラインスキャンの結果を示したものであるが、試料の凹凸は、約 8.7\AA と SrTiO_3 の厚さにして 2 層分にほぼ等しい長さの凹凸しかないことがわかる。つまり、この試料の表面には $\pm 1\text{-UC}$ 分の粗さがあるが、分子層レベルで平坦な膜であるといえる。



(a) 積層図

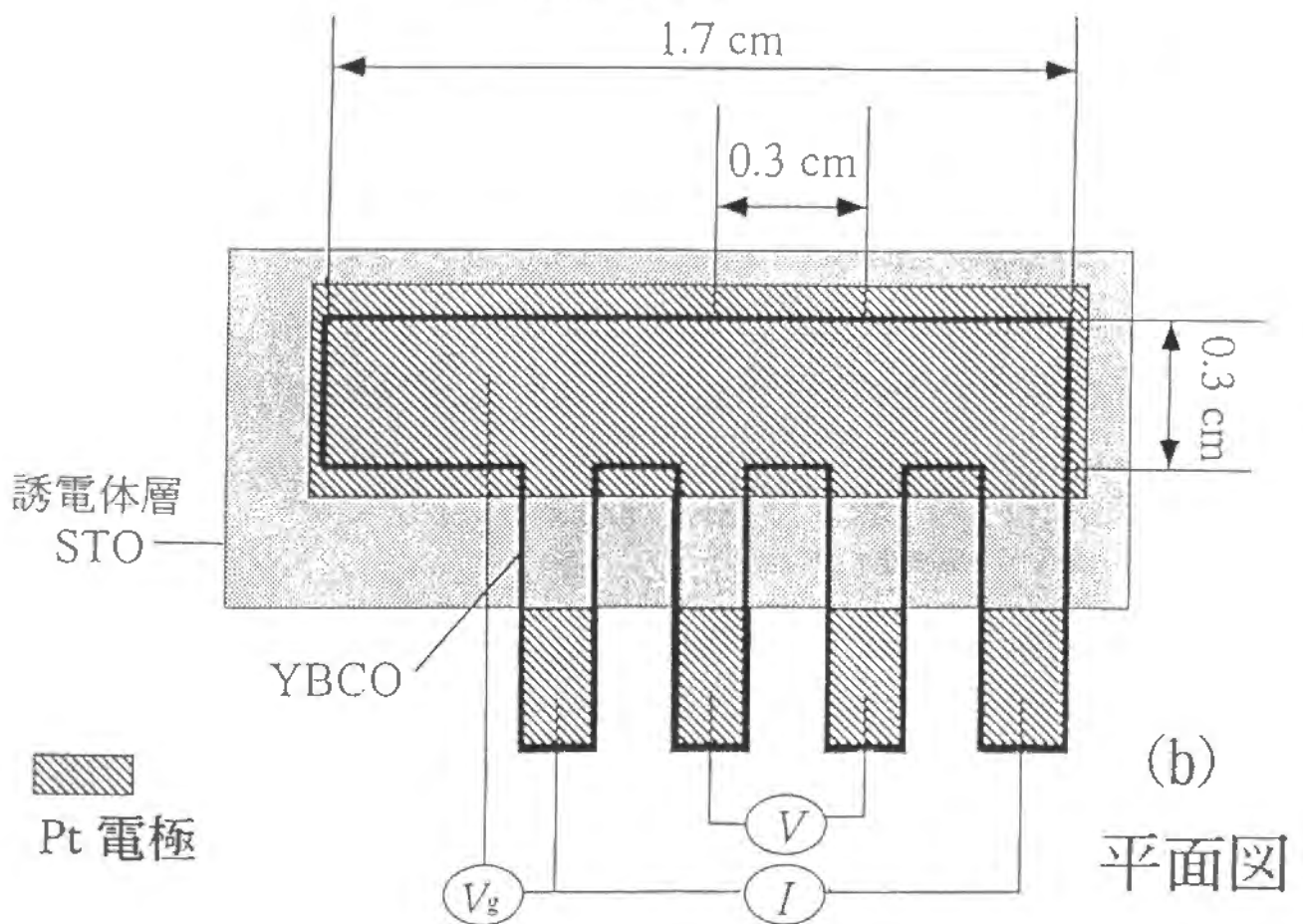


図.3-1 電界効果測定用の試料の模式図(正構造)

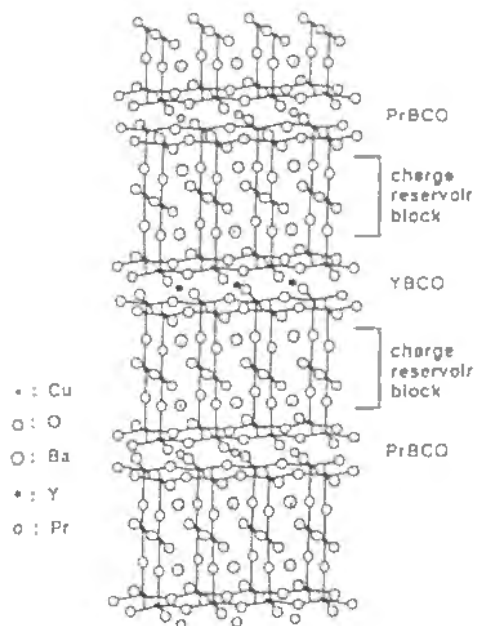
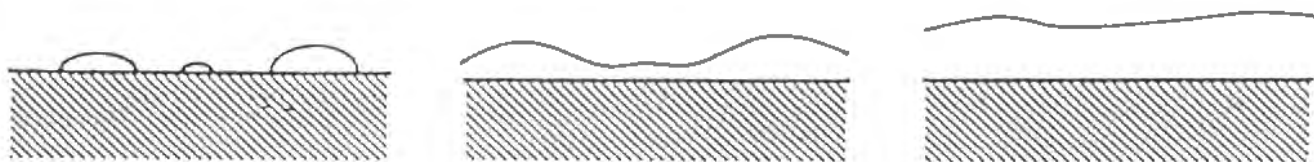


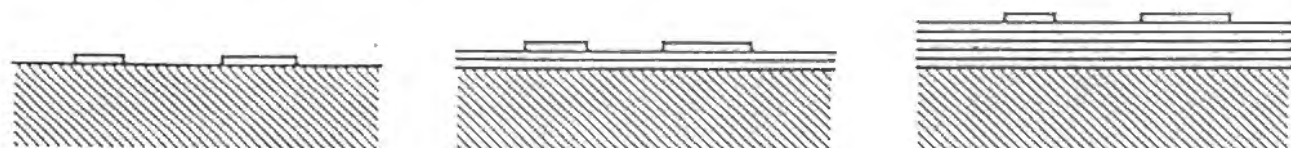
図.3-2

PrBCO(1UC)/YBCO(1UC)/PrBCO(1UC) の原子配列モデル

Volmer-Weber型 (三次元成長)



Frank-van der Merwe型 (層状成長)



Stranski-Krastanov型 (層形成後の三次元成長)

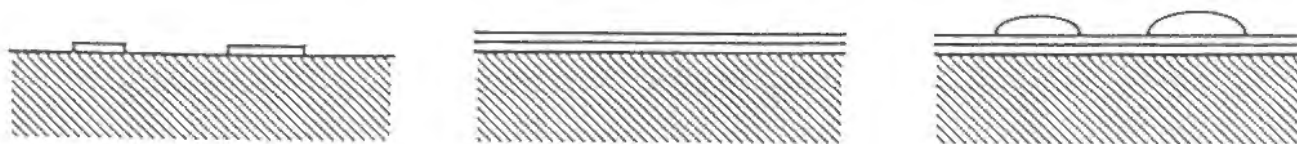


図.3-3 薄膜の成長様式の模式図

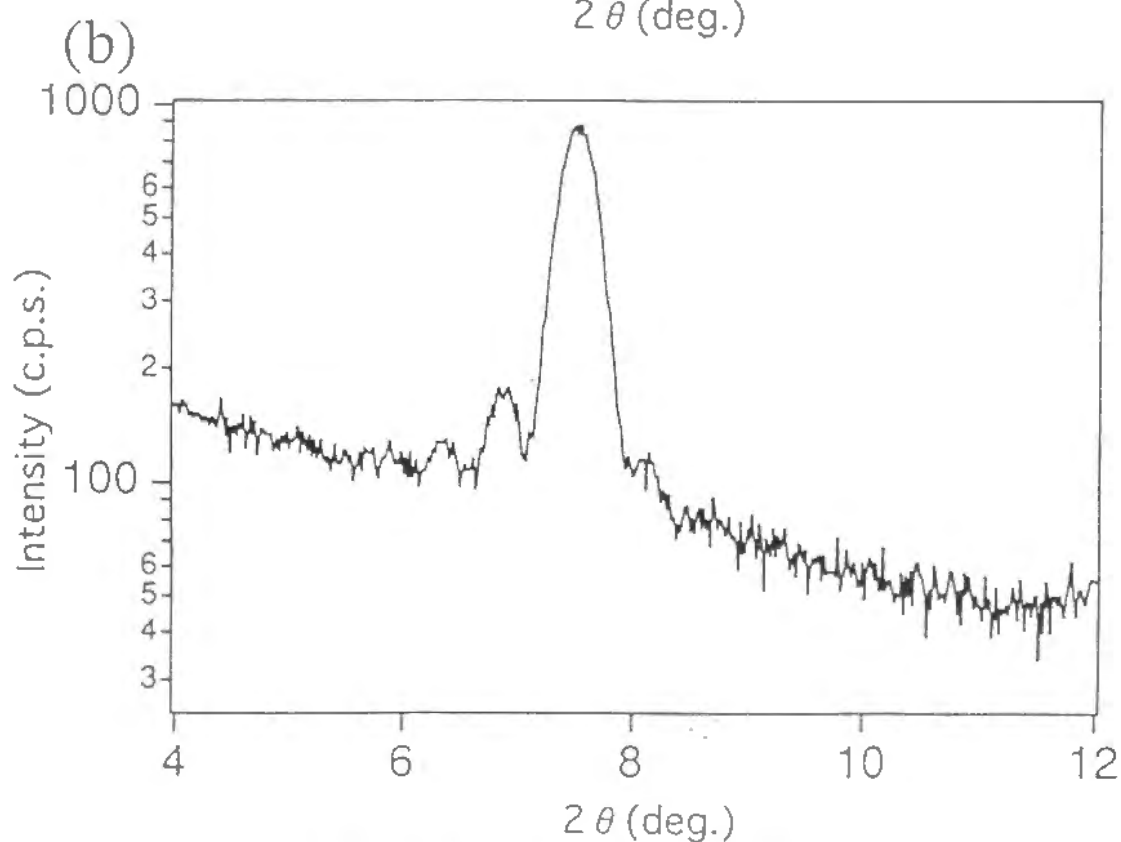
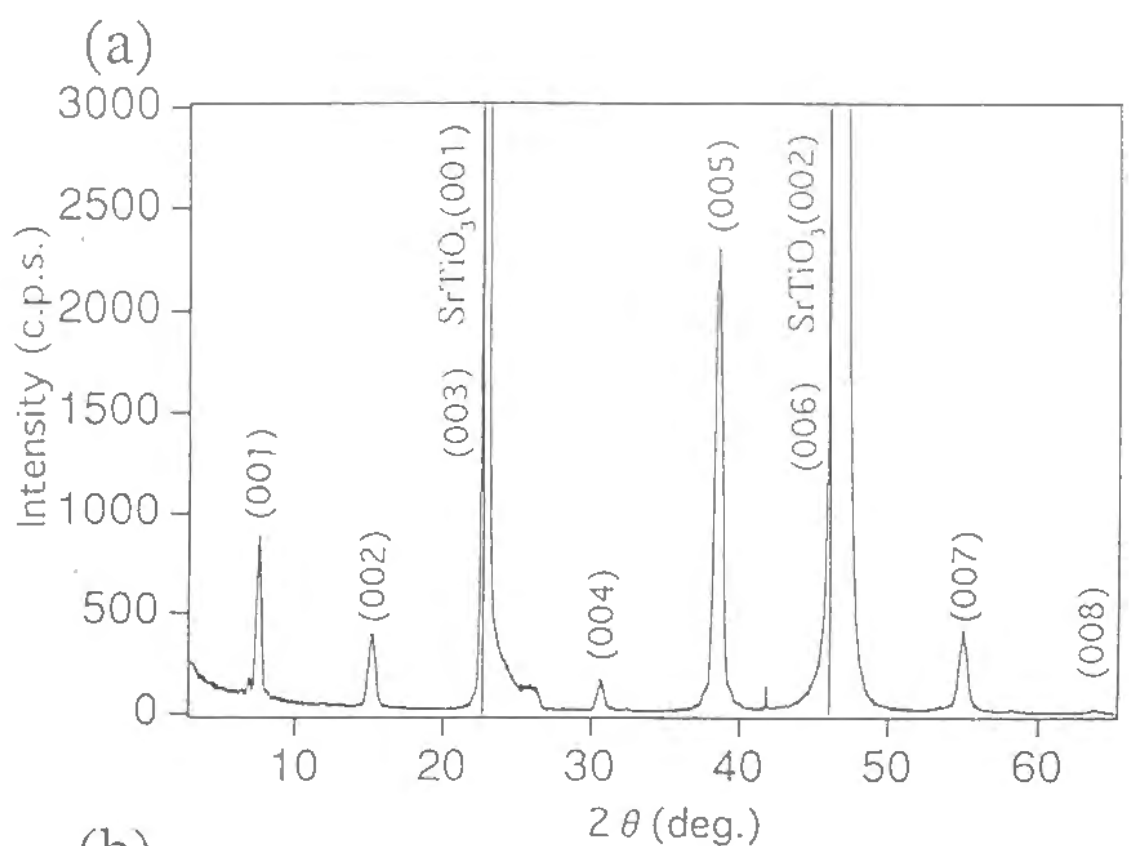
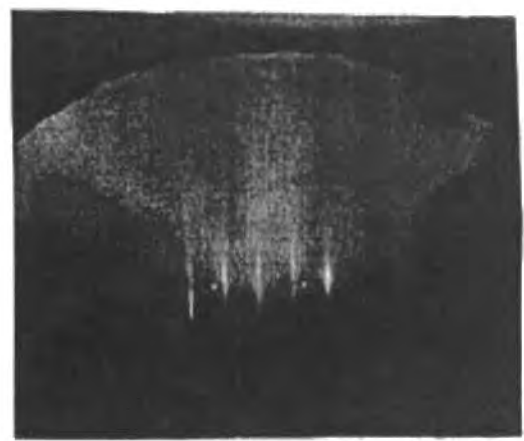


図.3-4 YBCO15UCのXRDパターン
 (a)YBCO(15UC)/ $\text{SrTiO}_3(001)$
 (b)(001)ピーク付近の拡大図



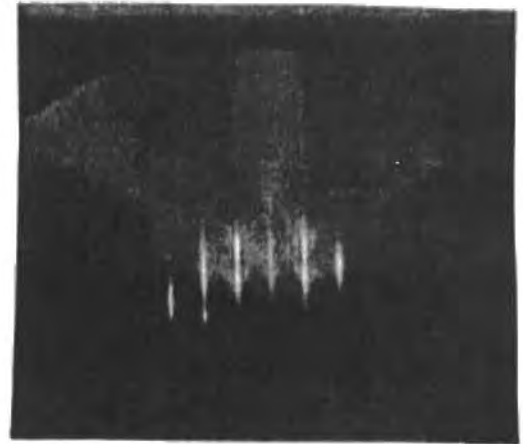
基板



PrBCO 6-UC



YBCO 2-UC/PrBCO 6-UC



SrTiO₃ 30Å/YBCO 2-UC/PrBCO 6-UC

図.3-5 RHEED観察像
(SrTiO₃ 30Å/YBCO 2-UC/PrBCO6-UC/基板)

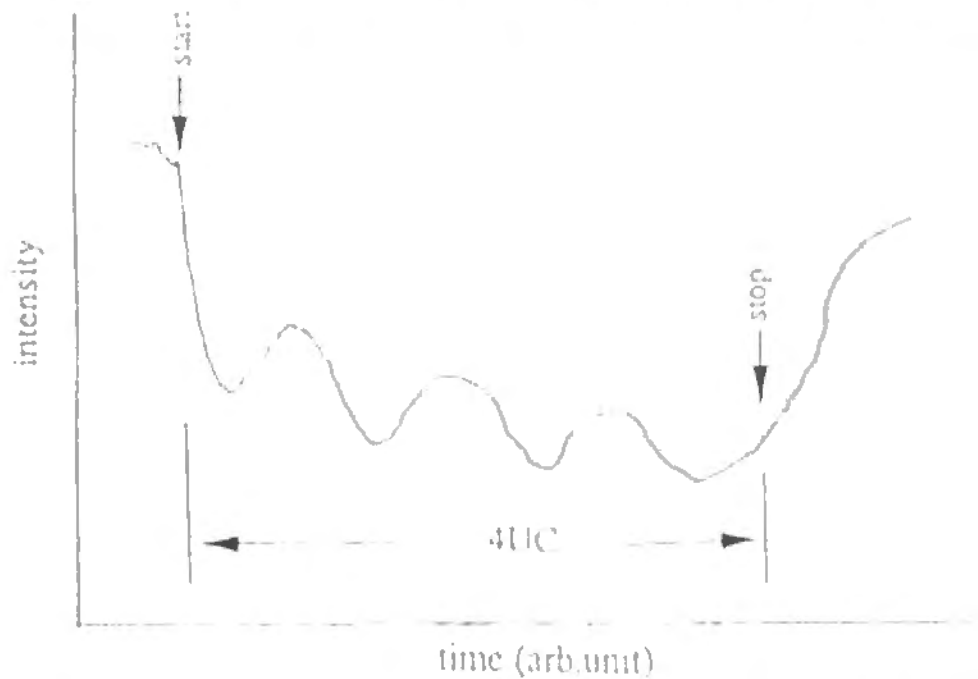
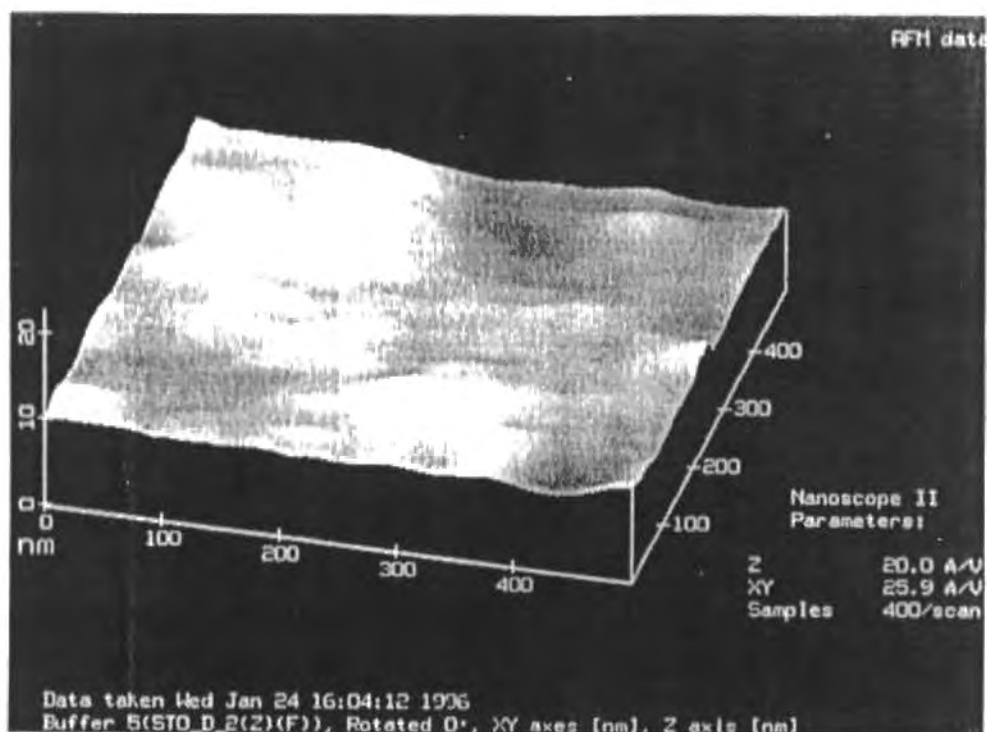


図.3-6 RHEEDの強度変化 (PrBCO 4UC
の連続蒸着)

(a)



(b)

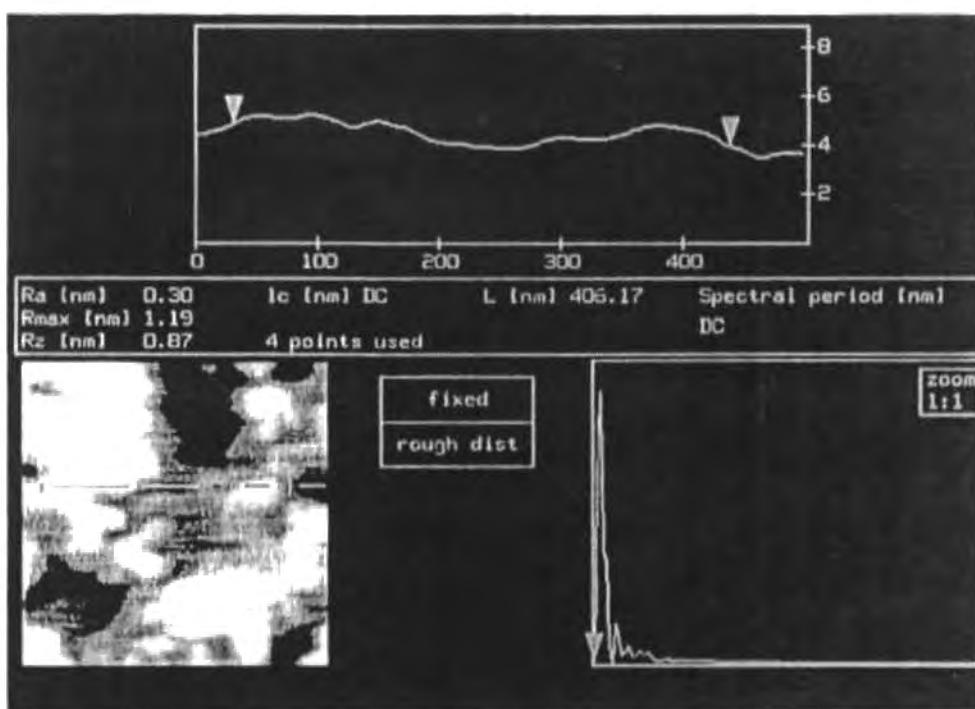


図.3-7 AFMによる表面観察
 SrTiO_3 30Å/YBCO 2-UC/PrBCO
6-UC/ SrTiO_3 (100)
(a)表面のAFM像
(b)表面のラインスキャン

4 測定装置と測定方法

冷凍機 我々は、試料を冷やして測定するのであり、そのためにクライオスタットを使う。我々の使ったクライオスタットの模式図を、図.4-1 に示す。寒剤として、液体ヘリウム (^4He) を使うのであるが、我々は、高温で実験を行なうこともあり、常に温度を 4.2K に保つ超伝導マグネットと高温になる可能性のある試料室は別々の部屋に入れて液体ヘリウムで冷やした。そして、その間は、断熱層に隔てられている。そのため、試料室のはいつている部屋を高温にしても、断熱層の熱接続を弱くしておくことで、超伝導マグネットを冷やしている部屋の中の液体ヘリウムの蒸発を防ぐことが出来る。試料室を冷やす冷却力は、場合によっては液体ヘリウムで直接冷やし、場合によっては、断熱層の真空度をコントロールし熱接続をよくすることで冷やした。

試料室内には、試料がグリースで銅のブロックに張り付けられていて、銅のカバーが付けられている。また、中には、ヘリウム・ガスが入れられている。というのは、我々は基板の上に蒸着された試料で測定を行なうわけであるが、基板の熱伝導は悪く、ここを真空にすると、試料の温度が温度計が取り付けられている銅のブロックに対して浮いてしまったり、基板上で温度の不均一が出来たりするためである。

磁場をかけるために、超伝導マグネット (米国 Cryomagnetics 社製) を使ったが、この超伝導マグネットは、1T の磁場を発生するために 7.3A の電流を流せばよく、最大、5.5T まで発生することが出来る。我々は、0.5T から 5T までの磁場をこのマグネットによって作った。

温度計 試料の温度の測定は、図中の、白金 (Pt) 温度計 2(村田製作所 TRFB102A) とカーボン・ガラス (CG) 温度計 2(Lake Shore CGR-1-1000) を使った。温度の更正は、既に校正されたゲルマニウム温度計でおこない、白金温度計においては、更正データーから最小 2 乗法を使い式 (7) の係数を決めて、抵抗から温度を出すときにはその式をニュートン法で解くことにより温度を計算した。 R をある温度 T で測定された白金抵抗温度計の抵抗値と

し、 R_0 を0℃での白金抵抗温度計の抵抗値とする。ここで、 $r = R/R_0$ とおくと、

$$r = W_r(T) + a(r-1) + b(r-1)^2 + \sum_{i=1}^5 c_i (\ln r)^{i+2} \quad (7)$$

という関係式（偏差関数）が成り立つ。ただし、標準関数 $W_r(T)$ は、

$$\ln(W_r(T)) = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left\{ \left[\ln \left(\frac{T}{273.16} \right) + 1.5 \right] / 1.5 \right\}^i \quad (8)$$

で与えられ、その係数は表.4-1 に示した。上記の式を使い、Pt 温度計 2 に対して求めた式 (7) の係数を、表.4-2 にしめす。ただし、抵抗値は、4.2K での値を差し引いたものを使う。

また、カーボングラス温度計は更正データーを補間して使った。この更正データーを、表.4-3 に示す。ただし、以上で述べた温度更正を、ゼロ磁場中でおこない、磁場中の温度更正は、カーボン・ガラス温度計は磁場依存性が小さいので、そのまま使い、このカーボングラス温度計で、磁場中の白金温度計は更正した。

温度制御 温度コントロールとしては、図.4-1 の、Pt 温度計 1(村田製作所 TRFB102A) と CG 温度計 1(Lake Shore CGR-1-1000) を使い、図.4-3 にブロック図を示す回路で、図.4-1 のヒーターをコントロールして、一定の温度に保った。温度計の抵抗値が温度により大きく変わるので、ブリッジの抵抗は適宜変えることが出来るようになっている。また、浮遊容量の補正を外部につないだコンデンサーで補正した。この温度コントローラーでは、 $10^{-2}\%$ 以下の安定度で温度を一定に保つことが出来る。

試料の電界効果の測定 試料の抵抗の測定は、交流 4 端子法でおこなった。PAR のロック・イン・アンプ (PAR MODEL124 LOCK IN AMPLIFIER) を、PSD モードで使い、測定周波数は 330Hz、タイム・コンスタントは 100msec、Q 値は 20 で、電圧を測定した。このロックインアンプの入力には、プリアンプとして、PAR MODEL116 が使われている。測定用の電流は、ロックインアンプから出力されるものをバラスト抵抗で安定化させて使った。この抵抗は、電流値に応じて、5MΩ から 500MΩ のものを適宜使った。測定電流の範囲は、5nA から 20μA までを使ったが、だいたい、1μA 以下の電流を使った。これは、測定電流による超伝導特性の変化や発熱を防ぐためである。個々の測定電流は測定データーを見せるときに述べる。電流値の設定は、1kΩ の標準抵抗でおこなった。

また、PSD モードは、位相がずれると測定データーにエラーが出るので、確認のために、交流電圧計 (ACVM) モードでも測定した。ただし、この場合は、信号ノイズ比が悪く、低抵抗での測定は出来ない。さらに、絶対値を確かめるために、通常の直流 4 端子法で DC 抵抗も測ったが、これは、ゲート電圧のかかっていないときだけである。

また、電界効果の測定に交流を使ったことにより、誘電体のリーク電流は、抵抗測定器系に流れ込むことはないため、抵抗値の測定そのものには影響せず、リーク電流が超伝導体の特性を変えない限り無視出来る。

誘電体にゲート電圧をかける回路を、図.4-2 に示す。電源としては、主として、電池を使った。また、場合によっては、ファンクション・ジェネレーター (菊水電子 MODEL 453 LOW FREQUENCY FUNCTION GENERATOR) も電源として利用した。図に示す回路で、電圧計 V_2 の指示値を、この電圧計が接続されている抵抗の抵抗値である $2M\Omega$ で除算し、リーク電流を測定した。また、電圧計 V_1 の指示値から、電圧計 V_2 の指示値の 2 倍の値を減算することにより、誘電体にかかっている電圧を求めた。図中のグラウンドは、測定回路系全体のグラウンドの位置である。

試料の誘電体特性の測定 試料の誘電体の静電容量は、試料の誘電体をコンデンサーとして使った CR 回路を構成し、そのタイム・コンスタントを測ることで見積もった。この、回路を、図.4-4 に示す。1V の振幅のパルス電圧をかけ、誘電体の両端の電圧の時間変化を測定した。この時間変化を指数関数でフィットすることにより、静電容量を測ることが出来る。

また、LCR メーター (東京電子冶金、TM1805) を使って、直接コンデンサーの静電容量を測ることも行った。この場合は、リーク電流が小さくないと測ることができないので、 $BaTiO_3$ を使った試料だけしか測ることが出来なかった。測定的时候は、同軸ケーブルを用いた 5 端子法を使い、エキサイテーション電圧は 400mV で測定した。また、周波数は、120Hz と 1kHz を用いた。ただし、我々は、定常的にゲート電圧をかけるため、その低周波での値が必要なのであるが、静電容量は、測定周波数に依存するので、周波数依存性から 0 Hz での値は推定したのだが、その値は直接測ることが出来たわけではない。

誘電体にたまった電荷量を直接測るために、エレクトロ・メーター (アドバンテスト

TR8652) も使った。エレクトロ・メーターは、未知のコンデンサーにたまった電荷を、静電容量のわかったコンデンサーに流し込んで、その電圧を測ることにより電荷量を測る測定器である。

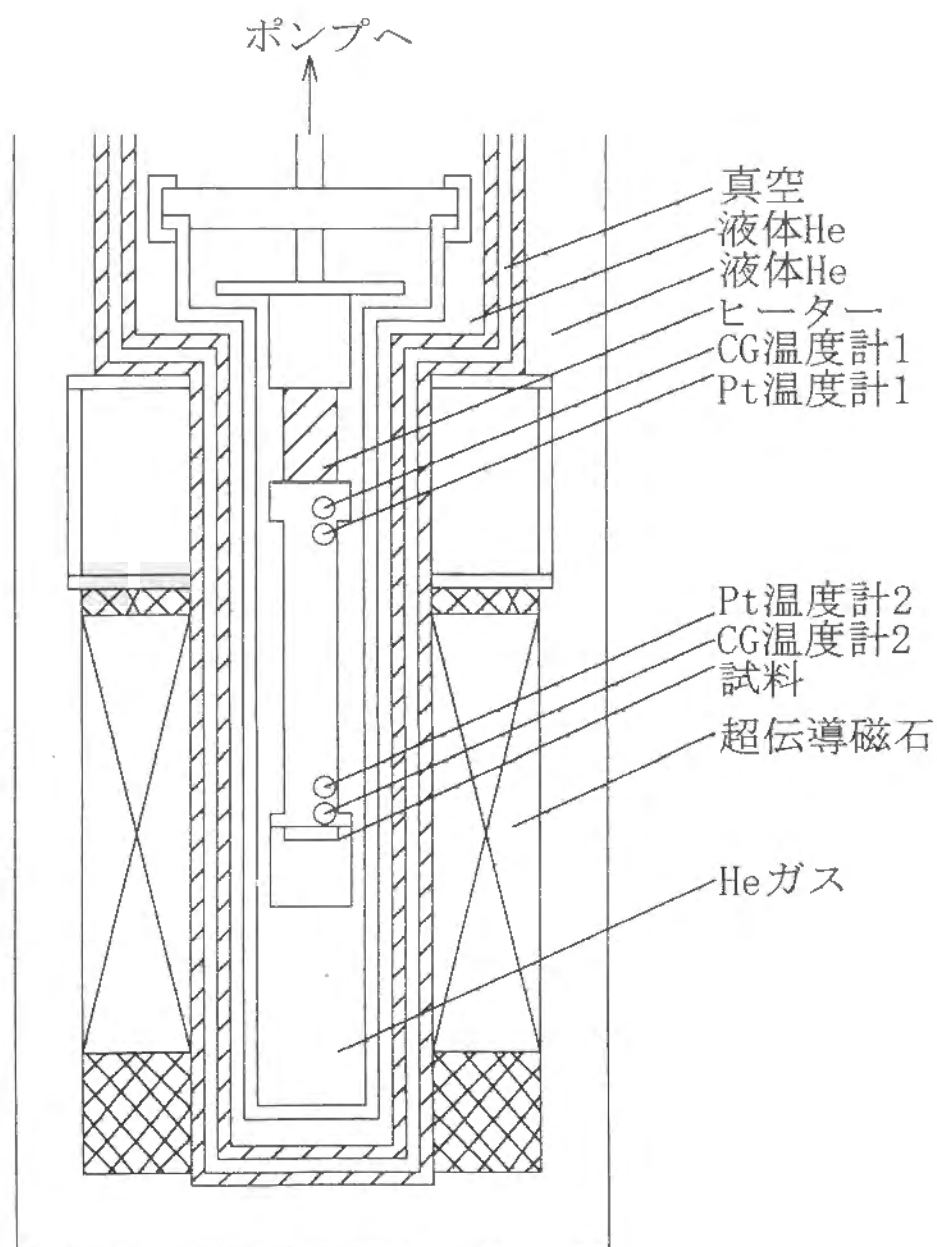


図.4-1 クライオスタットの模式図

A_0	-2.13534729
A_1	3.18324720
A_2	-1.80143597
A_3	0.71727204
A_4	0.50344027
A_5	-0.61899395
A_6	-0.05332322
A_7	0.28021362
A_8	0.10715224
A_9	-0.29302865
A_{10}	0.04459872
A_{11}	0.11868632
A_{12}	-0.05248134

表.4-1 Pt抵抗温度計の
基準関数の係数

a	-1.1823099296E-05
b	1.0833538321E-05
c_1	-1.1554135419E-04
c_2	1.1528662343E-04
c_3	7.3131263427E-05
c_4	1.2723843068E-05
c_5	7.1016522152E-07

表.4-2 Pt抵抗温度計の
抵抗の偏差関数の係数

抵抗値 (Ω)	温度 (K)
1185.64	4.27524
1156.4	4.36412
1071.03	4.29154
995.224	4.4259
900.717	4.5807
828.044	4.65464
752.14	4.78818
670.496	4.94603
607.385	5.08746
565.966	5.19187
456.439	5.54607
412.743	5.7296
368.635	5.96752
321.637	6.25068
285.366	6.52758
251.854	6.83386
207.234	7.37722
180.946	7.80121
161.06	8.20421
142.748	8.48587
124.156	9.26357
107.43	9.98782
106.881	10.0073
94.9134	10.679
84.5711	11.4059
79.7174	11.8086
72.9648	12.5506
70.7225	12.7925
66.8382	13.2602
63.9202	13.6644
60.84	14.133
58.6515	14.5024
53.8087	15.4546
51.4889	15.9923
48.533	16.7427
40.9455	19.3491
35.5444	22.1184
28.0523	28.3536
25.7325	31.4813
14.8855	70.5526

表.4-3 CG抵抗温度計の
抵抗の温度依存性

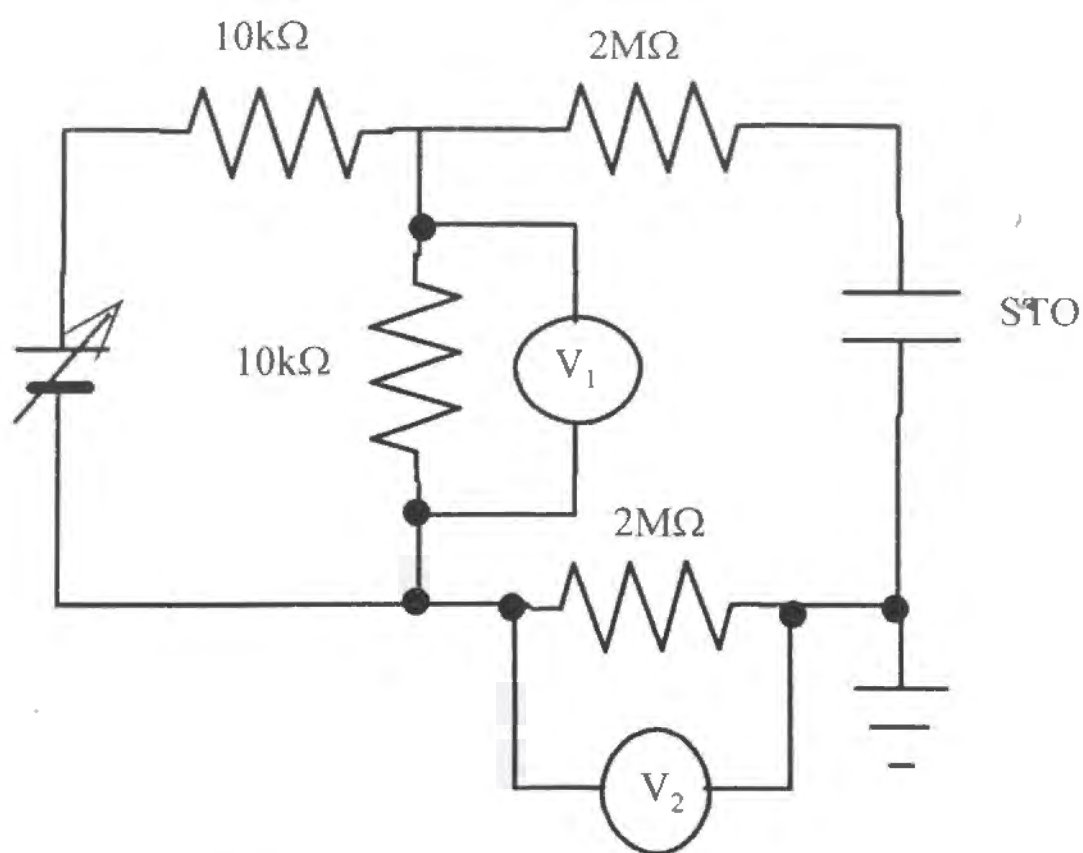


図.4-2 誘電体にゲート電圧をかける回路の回路図

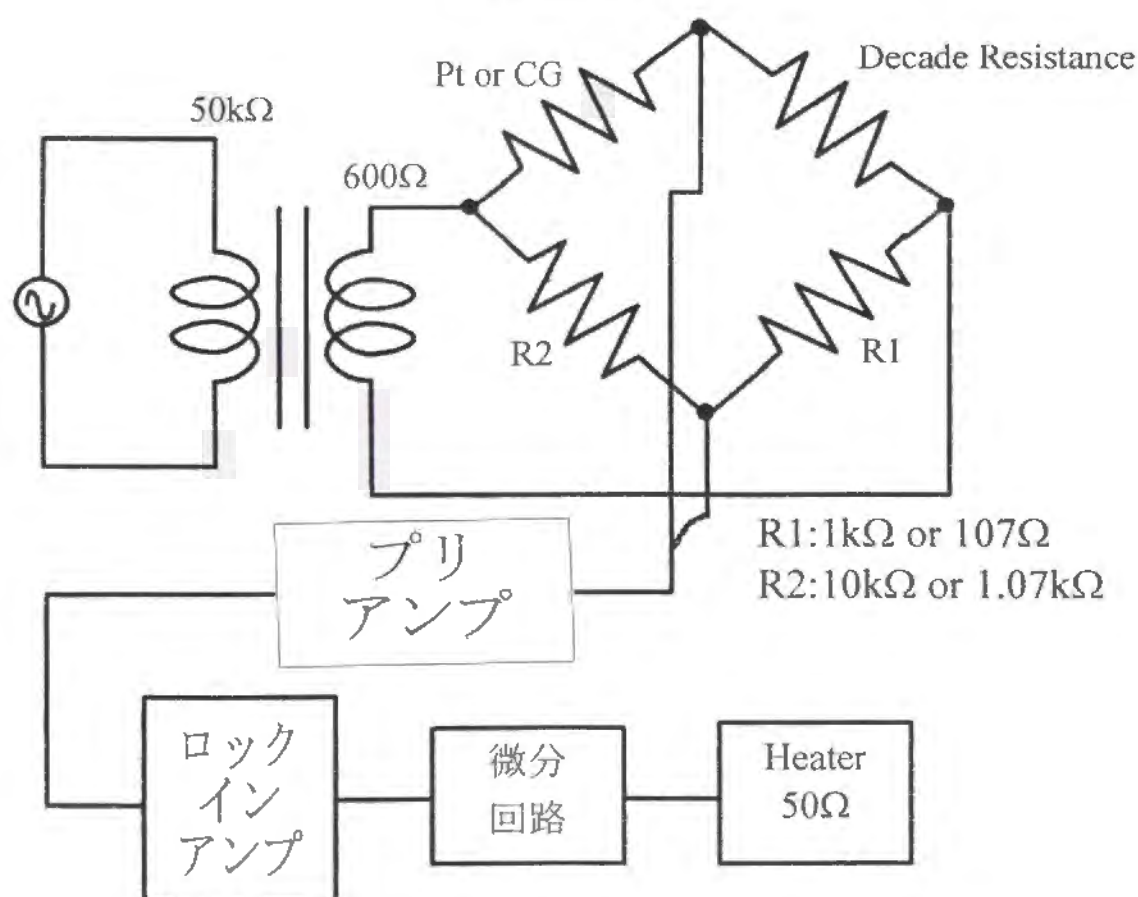


図.4-3 温度制御回路の模式図

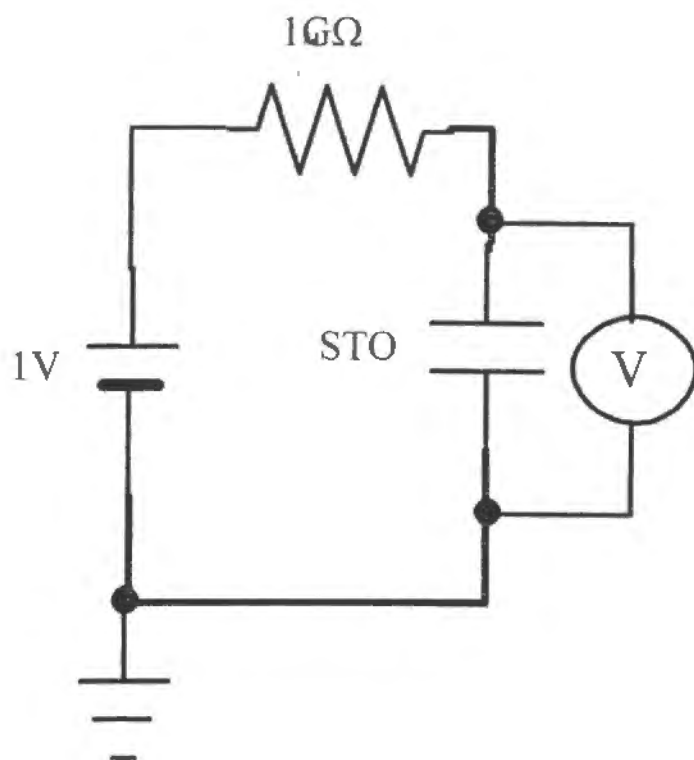


図.4-4 誘電体の静電容量の測定回路

CRタイムコンスタントを測る

5 電気伝導の理論

我々は、電界効果の測定は、抵抗の測定を通して行ったので、この章では、電気伝導の理論についてまとめておく。次章以下では、本章の結果を使って解析する。高温超伝導体は、コヒーレンス長が短く異方性が強いので2次元性が高い。また、超伝導転移温度が高いため、高温での現象を考えることになるので熱揺らぎが重要である。まず最初に、正常状態における揺らぎによる電気伝導度について述べる。次に、我々は超薄膜を使って実験を行なうので、ゼロ磁場中での超伝導転移として、Kosterlitz-Thouless(KT) 転移を考える。また、磁場中では、高温超伝導体に関連して新しく考え出された相であるボルテックス・ガラス相に少し触れた後、通常のフラックス・クリープ・モデルを簡単にまとめる。ただし、以下で述べる理論のうち、電界効果の解析においては、Aslamazov-Larkin の揺らぎによる電気伝導度はうまく適用できず、ボルテックス・ガラス転移による解析は実験データを説明できないために適用しなかった。このことは、次章で述べる。

5.1 ゼロ磁場の超伝導体の場合

5.1.1 Aslamazov-Larkin の揺らぎによる電気伝導度

平均場理論による超伝導転移温度 T_{mf} よりも高い温度であっても、秩序パラメータの揺らぎによって、電子対凝縮核が存在する。このために、余分な電流が流れ、電気伝導度には余分な電気伝導度があらわれる。この電気伝導度の計算には、時間を含む Ginzburg-Landau(GL) 方程式 (9) を使う [29]。

$$\hbar\gamma\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\left(-\frac{\hbar^2}{4m}\nabla^2 + |a|\right)\psi(\vec{r},t) \quad (9)$$

$$\frac{\gamma}{|a|} = \frac{\pi}{8k_B T_{mf}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{mf}}\right) \quad (10)$$

ここで、 ψ は秩序パラメータであり、 k_B はボルツマン定数であり、 m は電子の質量である。さらに、 \hbar をプランク定数として、 $\hbar \equiv \hbar/2\pi$ である。また、規格化された平均場の転移温度 ε_{mf} は、 $\varepsilon_{mf} \equiv (T - T_{mf})/T_{mf}$ で定義されている。さらに、 a は GL のコヒーレンス長と次

の関係にある。

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{4ma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

この秩序パラメーターの揺らぎによる電気伝導度を計算すると [30]、系の次元に応じて次のように計算される。

$$\sigma'_{3D} = \frac{1}{32} \frac{e^2}{\hbar \xi(0)} \left(\frac{1}{\varepsilon_{mf}} \right)^{\frac{1}{2}} (3D) \quad (12)$$

$$\sigma'_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d \varepsilon_{mf}} (2D) \quad (13)$$

$$\sigma'_{1D} = \pi \frac{e^2 \xi(0)}{16\hbar A} \left(\frac{1}{\varepsilon_{mf}} \right)^{\frac{1}{2}} (1D) \quad (14)$$

ここで、プライム記号をつけたのは、この電気伝導度が、正常状態で通常のメカニズムによる電気伝導度に加算されて効くからである。ここで、 d は試料の膜厚であり、 A は試料の断面積である。また、 $\xi(0)$ は温度 0K での GL のコヒーレンス長であり e は単位電荷である。

AL の揺らぎによる電気伝導度を適用してもよい範囲であるが、それは、臨界領域の幅 ε_0 以上転移温度から離れたところである。もちろん、平均場の転移温度よりも高温側である。いま、2次元系を考えると、

$$\varepsilon_0 = \frac{e^2}{16\hbar d \sigma_n} \quad (15)$$

であり、 σ_n は、正常状態の電気伝導度である。この臨界領域の幅は、GL 方程式の秩序パラメーターの 4 次の項と 2 次の項が等しいオーダーになる温度を ε_{c0} として、そのほぼ 3 倍である。ここで述べた温度は、規格化された温度である。

しかし、高温超伝導体のような、層状構造をなす超伝導体の場合には、コヒーレンス長に異方性をいれて考えることにより、秩序パラメーターの揺らぎによる電気伝導度は次のように与えられることが計算されている [31]。

$$\sigma' = \frac{e^2}{16\hbar d \varepsilon_{mf} \sqrt{1+2\alpha}} \quad (16)$$

ただし、 $\alpha = 2\xi_{ab}^2(T)/d_c^2$ であり、 $\xi_{ab}(T)$ は層状構造の面内方向の GL のコヒーレンス長である。また、 d_c は、伝導層の層間距離である。この式は α の値により、2次元と3次元のクロ

スオーバーを表現している。GL のコヒーレンス長の温度依存性は、 $\xi_{ab}(T) = \xi_{ab}(0)/\sqrt{\epsilon_{mf}}$ と書けるので、

$$\sigma' = \frac{e^2}{16\hbar d \epsilon_{mf}} \frac{1}{\sqrt{1 + 4(\xi_{ab}(0)/d_c)^2(1/\epsilon_{mf})}} \quad (17)$$

と書き直すことが出来る。

5.1.2 Kosterlitz-Thouless 転移

当初、磁性における XY モデルで、議論されていたのであるが、系の次元が2次元の場合、有限温度では長距離秩序は存在しないにもかかわらず、高温展開法では磁化率が発散していた。これは、短距離秩序が存在し、向きの違うスピンの渦が対を作り、相転移点より高温でその対が解離するという無限次元の相転移が存在するためである。この相転移を、Kosterlitz-Thouless(KT) の相転移 [32, 33] と呼び、超伝導体に対してもこの KT 転移は議論されている [34, 35]。この転移は、次の繰り込み方程式に従う。ここで、 K が Reduced Stiffness Constant であり、 y をボルテックスの励起確率として、これらは、

$$\frac{dK^{-1}}{dl} = 4\pi^3 y^2 \quad (18)$$

$$\frac{dy}{dl} = (2 - \pi K)y \quad (19)$$

という方程式を満たす。 K や y は、熱的に励起されたバウンド・ボルテックスのペアが繰り込まれている。ここで、 l は長さのパラメータであり、 $l = \ln(r/\xi_c)$ で与えられる。 ξ_c は、ボルテックスのコアの大きさであり、 r は、ある長さで、理論を現実の系に適用するときの元となる量である。 K であるが、次の量と等しい。

$$K = n_s \hbar^2 / 4mk_B T \quad (20)$$

ここで、 n_s は、超伝導成分の面密度であり、 m は電子の質量である。また、 k_B はボルツマン定数である。(18)、(19) の方程式は、不動点を持ち、これが、相転移温度 T_{KT} を決める。また、相転移点で、 $K(l)$ と y は、それぞれ、次の値となる。

$$\lim_{l \rightarrow \infty} K(l) = \frac{2}{\pi} \quad (21)$$

$$y = 0 \quad (22)$$

相転移温度に近いときを考えて、その温度の周りで、 K と y を規格化された温度 $\varepsilon_{KT} \equiv (T - T_{KT})/T_{KT}$ のべきで展開する。

$$K = (2/\pi) + K_0 + K_1 \varepsilon_{KT} \quad (23)$$

$$y = y_0 + y_1 \varepsilon_{KT} \quad (24)$$

このとき、いろいろな量は、次の温度依存パラメーターによって表現出来る。

$$\chi(T) = 2\pi |\varepsilon_{KT}/b\varepsilon_c|^{1/2} \quad (25)$$

$$b\varepsilon_c = (32y_0y_1 - 2K_0K_1)^{-1} \quad (26)$$

ここで、 $\varepsilon_c = (T_{mf} - T_{KT})/T_{KT}$ であり、 T_{mf} は、平均場理論による転移温度である。また、 b は理論によっては決まらないパラメータである。

KT 転移の相転移の温度よりも高い温度を考えて、ここで、フリー・ボルテックスの数は不動点周りの漸近的近似を使い、次のようにあらわされる。

$$n_f = C_1 \xi_c^{-2} \exp(-4\pi/\chi(T)) \quad (27)$$

ここで、 C_1 は理論によっては与えられないオーダー 1 のプリ・ファクターである。また、Bardeen-Stephen 理論によるとフリー・ボルテックスによる抵抗 R_s は次のようになる。

$$R_s = 2\pi \xi_c^2 n_f R_N \quad (28)$$

ここで、 R_N は、正常状態の抵抗である。上の2つの式をあわせ、さらに、高温では揺らぎによる電気伝導度の式と同じ温度依存性を持つようになると考えて補間することにより、 C_1 の値を決めると、抵抗は、

$$R_s = 10.8bR_N \exp(-2|b\varepsilon_c/\varepsilon_{KT}|^{1/2}) \quad (29)$$

と、あらわされる。

次に、KT 転移の相転移温度付近での電流電圧特性を考える [36]。電流が存在しないときのボルテックス・反ボルテックス対のペア・エネルギー $U_0(r)$ は、対数型相互作用が入るので、次のようになる。

$$U_0(r) = 2E_c + q^2 \ln \left(\frac{r}{\xi_c} \right) \quad (30)$$

ここで、 E_c はボルテックスのコアのエネルギーである。また、 $q = \sqrt{\pi n_s \hbar^2 / 2m}$ である。ただし、 n_s は超伝導成分の面密度である。つまり、超伝導成分の密度を n_s^{3D} 、膜厚を d とし、 $n_s = n_s^{3D} d$ である。

ここに、電流が流れると、ボルテックスはローレンツ力を受けて、その分のエネルギーが加わる。

$$U(r) = 2E_c + q^2 \left[\ln \left(\frac{r}{\xi_c} \right) - \frac{2mv_s r}{\hbar} \right] \quad (31)$$

ここで、スーパー・カレントを I_s として、 $v_s = I_s / n_s e$ である。さて、この方程式は、サドル・ポイントを持ち、 $U(r)$ を r で微分すれば求まるが、その点は、

$$r = r_c \equiv \frac{\hbar n_s e}{2m I_s} \quad (32)$$

の点である。この点でのポテンシャル・エネルギーは、

$$U(r_c) \sim 2E_c - q^2 \ln(I_s / J_0) \quad (33)$$

である。ただし、

$$J_0 \equiv \frac{\hbar n_s e}{2m \xi_c} \quad (34)$$

である。

このサドルポイントから外れて、フリー・ボルテックスになる確率、つまり、エスケープ率 Γ_e は、

$$\Gamma_e \sim [-U(r_c) / k_B T] \quad (35)$$

$$\sim (I_s / J_0)^{(q^2 / k_B T)} \quad (36)$$

$$\sim (I_s / J_0)^{2\pi K} \quad (37)$$

である。いま、再結合の過程を、2体の衝突とすると、レート方程式を考えることにより、フリー・ボルテックスの数 n_f は、定常状態で、

$$n_f \sim \Gamma_e^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

となる。

抵抗は、フリー・ボルテックスの数を使って、式(28)のようにかけるので電流電圧特性は次のようになる。

$$V \sim I^{1+\pi K} \quad (39)$$

K は T_{KT} で、 $0 \rightarrow 2/\pi$ のユニバーサル・ジャンプを起こすので [37]、

$$V \propto I^\delta \quad (40)$$

と書いたときの δ は $1 \rightarrow 3$ のジャンプをKT転移温度で起こす。

5.2 磁場中の超伝導体の場合

磁場中においては、転移温度の定義できるボルテックス・グラス転移における転移点近傍での電気伝導の理論と、転移温度が有限温度では定義できないフラックス・クリープ・モデルに基づく電気伝導とが考えられる。電界効果の実験を通して、この2つを区別するが、ここで、これらをまとめておく。

5.2.1 ボルテックス・グラス転移

磁場中の超伝導体は、有限温度ではフラックス・クリープを起こし、次の式のように抵抗 R を $I=0$ の極限で定義すると有限の抵抗が存在する。

$$R \equiv \lim_{I \rightarrow 0} \frac{V}{I} \quad (41)$$

ここで、 I は、系を流れる電流であり、 V はそこに生じる電圧である。しかし、ボルテックス・グラス相が存在すると、この相は、

$$V \sim I \exp\left(-\frac{I_0}{I}\right)^\mu \quad (42)$$

のような電流電圧依存性を持ち、電流0の極限で抵抗がゼロになる。この場合、抵抗が有限のボルテックス・リキッド相と、抵抗がゼロのボルテックス・グラス相との間に相転移が存在する [38, 39, 40]。ただし、 I_0 は、

$$I_0 = k_B T / \phi_0 \xi_g^{D-1} \quad (43)$$

であり、 D は系の次元である。また、 $\phi_0 = h/2e$ であり、 μ は、グラス指数と呼ばれる量で、0から1の間の数である。 ξ_g は揺らぎの相関長であり、コヒーレンス長とも呼ばれる。

この相転移を2次の相転移の理論で解析して、臨界指数を求め、実験との比較が行われている。臨界指数というのは、次の式の中の指数である ν と z のことであり、 z は特にダイナミカルな臨界指数と呼ばれる。

$$\text{揺らぎの相関長} \quad \xi_g \sim |T - T_g|^{-\nu} \quad (44)$$

$$\text{揺らぎの相関時間} \quad \tau_g \sim \xi_g^z \quad (45)$$

また、 T_g はこの相転移の転移温度である。2次相転移を特徴付ける物理量は、転移温度の近傍で相転移温度に近づいていくときに発散し、それぞれ、固有の臨界指数を持っている。

等方的スケーリングを仮定すると、電流電圧特性は、相転移点近傍で、次のように表される。

$$\frac{V/I}{R_{lin}} = \mathcal{F}(I/I_0) \quad (46)$$

ここで、 \mathcal{F} はスケーリング関数であり、 R_{lin} は正常状態を考えると、スケーリング関数が、 $x = 0$ の極限で定数になることから、この値に対応した線形抵抗が現れる。

いま、3次元系を考えると [39]、

$$R_{lin} \propto (T - T_g)^{\nu(z-1)} \quad (47)$$

$$I_0 \propto T(T - T_g)^{2\nu} \quad (48)$$

であるから、次のスケーリング則が成り立つ。

$$(V/I)(T - T_g)^{-\nu(z-1)} = \mathcal{F}(I/[T(T - T_g)^{2\nu}]) \quad (49)$$

また、2次元系の場合 [40]、

$$R_{lin} \propto \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^p\right) \quad (50)$$

$$I_0 \propto T^{1+\nu} \quad (51)$$

である。ここで、 T_0 は系の特徴的温度であり、 p は適当な数であるが、熱的過程の場合 p は1より大きい。スケーリング則は、

$$\frac{V}{I} \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^p\right] = \mathcal{G}\left(\frac{I}{T^{1+\nu}}\right) \quad (52)$$

である。ここで、 G はスケーリング関数である。

5.2.2 フラックス・クリープ・モデル

フラックス・ラインがピンニングされていて、熱エネルギーによって1つのピンニングサイトから、別のサイトへ、ジャンプしていくというモデルがある [41, 42]。このジャンプによってフラックスが動くことにより、フラックス・フローの場合のフリー・ボルテックスによる電圧と同様に電圧が生まれて抵抗が生じるのが、フラックス・クリープ・モデルである。単位時間あたりのフラックスのジャンプの割合 P は [42]、

$$P = \omega_0 \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad (53)$$

と書ける。 ω_0 はアテンプト周波数、 U はフラックスのピンニング・ポテンシャルの深さである。電流が流れると、ポテンシャルが傾いて、1つのポテンシャルの谷を考えると、高さに $2\Delta U$ の差が出来る。そのため、フラックスのクリープ率はポテンシャルの山の低い方に向かう確率が大きくなり、それは、

$$P = P_+ - P_- = 2\omega_0 \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \quad (54)$$

与えられる。単位体積あたりの電流によるフラックスのバンドルに対する駆動力を α とすると、ここで、この駆動力は電流に比例しているのであるが、いま、体積が L^3 のバンドルを L だけの距離動かすのに必要な仕事 ΔF は次のようになる。

$$\Delta F = L^3 \alpha \times L \quad (55)$$

定常状態ではこの仕事、フラックスのポテンシャルに等しいと考えて、平均のクリープ速度を計算する。

$$v = 2\omega_0 L \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\alpha L^4}{k_B T}\right) \quad (56)$$

この、 v に比例した電圧が、電流を流したときに現れる。つまり、電圧の電流依存性は、

$$V \propto \sinh(I) \quad (57)$$

である。電流 I が小さいときには、 \sinh を展開することにより、電圧は電流に比例する。つまりオーミック抵抗が現れる。これを、熱が助けるフラックス・フロー (TAFF) という [43]。

6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ における電界効果の実験の測定結果

我々は、いろいろな厚さの膜厚の試料を作って電界効果の実験をした。誘電体も幾つかの方法で作成した。この章では、誘電体として SrTiO_3 を利用した正構造の試料での実験結果について述べる。ただし、誘電体は必ずしもゲート電圧耐性が強いものを作ることが出来たわけではなく、この章では、誘電体のリーク電流が 0.05V 程度のゲート電圧で $0.1\mu\text{A}$ 以下であった試料について述べる。これ以上の電流が流れる、ゲート電圧耐性の弱い誘電体を持った試料については、付録で述べ、正常状態の抵抗の電界効果の結果を次章で使う。また、抵抗の温度変化が2段以上である試料についても付録で述べる。誘電体に BaTiO_3 を利用した試料と、誘電体層の上に超伝導体薄膜を積層した試料での実験結果についても、付録で述べる。

この章で述べる試料は、4端子法で測定される部分の超伝導体は、すべて、誘電体の下にあり、面内方向には一様にキャリアー変化が起きている超伝導体を測定できる。しかし、4端子法測定用の足は、誘電体の蒸着中はマスクの下にあり、そのため、高温で、酸素が少ない状況におかれたり、マスクのために放熱が妨げられたりして、抵抗が高くなっていることが多い。また、酸素の吹き出し口からの距離の差で、酸素圧が変わり、足の抵抗には不均一が出来たりしている。不均一を避けるためには、マスクの大きさを小さくしたり、酸素の吹き付け方向を変えたりもした。この、酸素吹き付け管の位置はかなり微妙で、最適の位置にあわせるのは非常に難しい。

次節より、個々の成膜条件の違いを述べながら、電界効果の測定データーを示していく。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) における電界効果のデーターを示す前に、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PrBCO) について述べよう。我々は、YBCO のバッファー層として、また、場合によっては保護膜として、PrBCO を使っているのであるが、この物質は室温では、電気伝導に寄与をする。しかし、我々が測定を行っている 100K 以下では、その寄与は小さいので無視できる。図.6.0-1 に PrBCO 膜の抵抗の温度変化を示す。ここで測定に使った膜は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に PrBCO を6層蒸着したものである。この試料のマスクパターンは、図.3-1 に示されるもので、誘電体に SrTiO_3 を使った正構造の試料と同じパターンのものである。ただし、マスクの大きさは、3章で述べた大きいパターンのマスクである。このグラフより、低温で

は、PrBCO の抵抗は非常に大きく、だいたい $1\text{k}\Omega$ 程度以下の抵抗しか持たない YBCO に比べて、その寄与は無視できることがわかる。

なるべく薄い膜での電界効果の実験結果を述べたいのであるが、1 層膜では、抵抗がゼロになる試料が作成できなかったので、まず、2 層膜 (試料 1) について詳細にデーターを説明する。その後、その他の膜厚の試料について、簡単にデーターを示す。

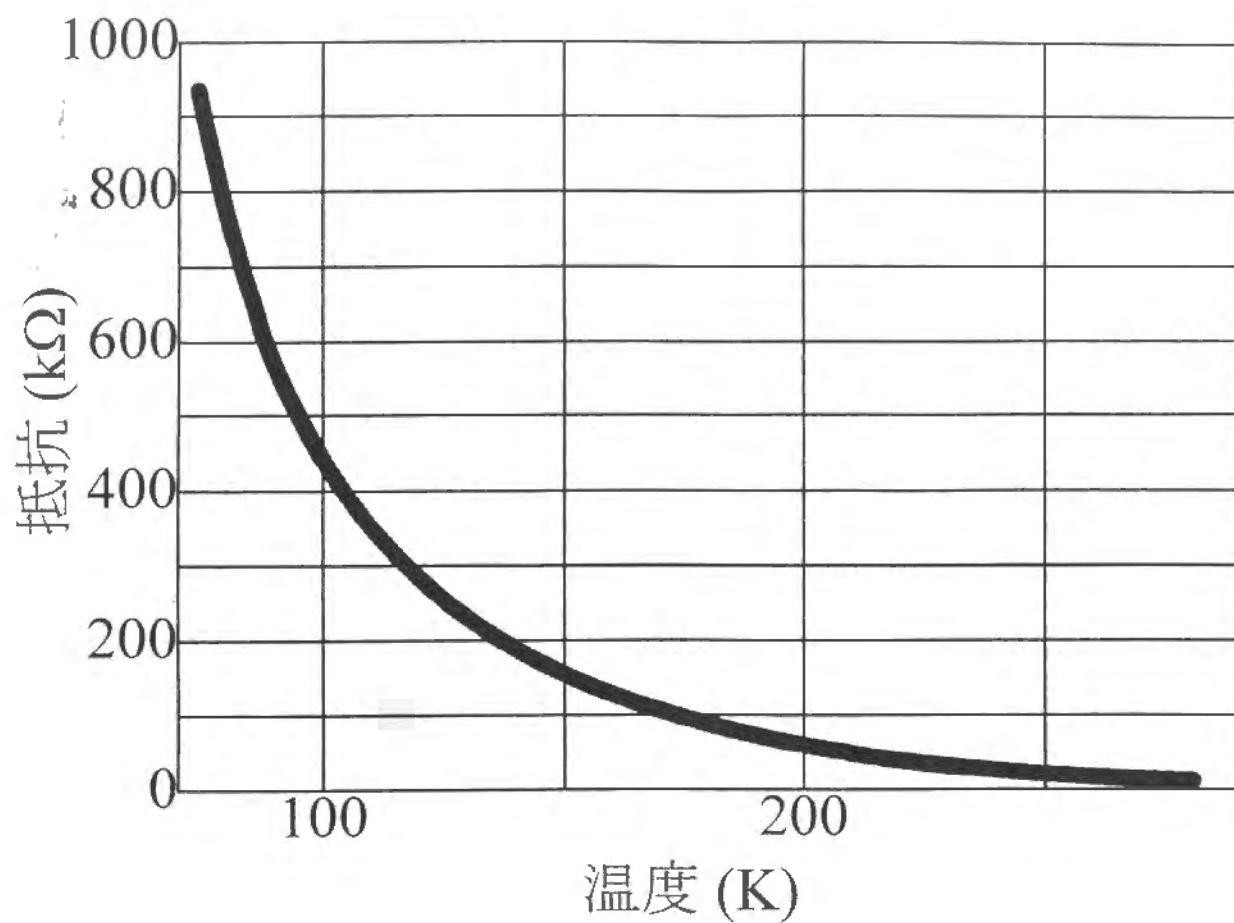


図.6.0-1 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7(6\text{-UC})$
の抵抗の温度変化

6.1 2層膜（試料1）

ここで述べる薄膜は、電界効果の解析に主として使った試料である[45]。まず、試料の特性を述べた後、抵抗の電界効果を述べ、ゼロ磁場と磁場中における電界効果の実験結果について検討する。この節の最後では、臨界電流の電界効果についても簡単に述べる。

SrTiO₃(001) 基板の上に PrBCO を6層積み、その上に作成された、YBCO の2層膜で、電界効果を測っている。YBCO の上には、保護膜として、SrTiO₃を 30Å 積層し、また、SrTiO₃を使った誘電体層の厚さは 1200Å である。PrBCO、YBCO、保護膜までは、680℃で蒸着し、誘電体層は 690℃で成膜した。マスクは、3章で述べた大きいパターンのマスクを使い、酸素吹き付け管は、図.3-1 でいうと、右の方向から吹き付けて蒸着した。PrBCO と YBCO 1層の厚さは膜厚計の読みで、20Å である。

4端子法測定用の足の抵抗は、77K で 20kΩ、4.2K で 30kΩであり、室温から温度を下げていくと、一度、小さくなったが、低温ではまた増大した。この、足の抵抗は、ゼロ抵抗の超伝導状態にはならず、また、比較的高抵抗である。この事が、低抵抗における測定で、信号ノイズ比を悪くし、小さい抵抗までの測定を難しくしている。抵抗測定用の電流としては、高温で抵抗が高いところにおいては 0.1μA で、低温で抵抗が低いところにおいては 0.2μA で、測定を行なったが、抵抗値そのものには差がなく、電流を増やすことにより、信号ノイズ比を改善する効果があった。この測定用のリード線である足の抵抗はゼロ抵抗を達成していなくて、しかも、比較的大きな抵抗を持っている。このため、電流電圧特性の測定においては、発熱のためと、大きな電流を流したときに、足の抵抗自体が、急激に減少し不安定になるために、あまり、大きな電流での測定は行なえなかった。また、この電流電圧測定においては、電界効果測定のために誘電体にゲート電圧をかけるためリーク電流が存在するので、小さい電流でも電流電圧特性は測定出来なかった。

図.6.1-1 に、この試料の抵抗の温度変化を示す。これは、ゲート電圧がかかっていないときの抵抗である。磁場の強さとしては、 $H=0\text{T}$ 、0.5T、1T、3T、5T のデータを示してある。磁場が大きくなるにつれて、抵抗の温度変化はゆるやかになっていく。一方、ゼロ磁場での超伝導転移温度は、40K より少し低い温度である。2層膜の試料としては、満足のいく程度の高い超伝導転移温度を持つ試料である。

誘電体の特性

次に、誘電体の電流電圧特性を図.6.1-2 に示す。上部電極に正のゲート電圧 V_g をかけた場合の符号を正とし、ゲート電圧をかけたときのリーク電流を示している。測定温度は、4.2K であり、磁場はかかっていない。しかし、磁場によっては、誘電体の電流電圧特性は変わらなかった。また、温度が 100K 以下では、低温になると、リーク電流は温度に比例して減少している。この試料の誘電体の室温での抵抗は、48k Ω だった。SrTiO₃ の場合、BaTiO₃ と違い、室温での抵抗は低く、低温ではじめて、電界効果のためのコンデンサーとして利用できる。次に、誘電体の静電容量の温度変化を図.6.1-3 に示す。測定は、CR 回路を利用したタイム・コンスタントの測定で行なった。リーク電流が大きく誘電体が抵抗成分を持つため、静電容量の絶対値を直接求めることは出来ず、電界効果の大きさが 2 層膜どうしでは等しいことを利用して、付録 B で述べる BaTiO₃ を誘電体とした 2 層膜の試料での電界効果と比べることにより、絶対値を決めた。静電容量の大きさは、7.5 μ F であった。比誘電率の大きさとしては、 $\epsilon_r=2000$ となり、バルクの値と同じ程度の大きさになっている。温度変化としては、SrTiO₃ の静電容量は、低温では、ほとんど変化せず、むしろ、低温側で、少し増大する傾向を持っていた。

抵抗の電界効果

さて、抵抗の電界効果のデータを示そう。図.6.1-4 にゼロ磁場での、図.6.1-5 に $H=5$ T での、抵抗の温度変化の電界効果による変化を示す。図中で、黒色の記号は、ゲート電圧が -0.29V のときであり、白抜き記号は、ゲート電圧が +0.29V のときである。また、白丸は、ゲート電圧がゼロのときの抵抗の温度変化である。負のゲート電圧をかけたときには、抵抗は減少し、正のゲート電圧をかけたときには、抵抗は増大している。磁場中でも、抵抗の温度変化はゆるやかであるが、傾向は同じである。また、負の電圧をかけることは、ホールをドーピングする方向であり、正の電圧をかけるということは、ホールを奪う方向のゲート電圧である。これらの図では、抵抗の大きいところでしか電界効果による抵抗の変化は見えていないが、それは、抵抗が小さくなるにつれて、電界効果による抵抗の変化も小さくなるため、低温側のデータを拡大すれば変化が見える。図.6.1-6 に、比較的低い温度でのゼロ磁場の抵抗の温度変化をゲート電圧、-0.29V、0V、+0.29V で、それぞれ測

定したものを示す。図.6.1-4の低温の拡大図である。ここでも、同じように負のゲート電圧で抵抗が下がり、正のゲート電圧で抵抗が増大している。さらに、低温側を拡大し、抵抗をログ・スケールでプロットしたグラフを図.6.1-7に示す。ここで、抵抗をログ・プロットで示したのは、抵抗の小さい部分を拡大するためである。ここでは、ゲート電圧、 -0.29V と $+0.29\text{V}$ との2種類のみを示してある。この図でも、図.6.1-4や図.6.1-6と同じように、負のゲート電圧で抵抗は減少し、正のゲート電圧で抵抗は増大している。また、この図から、ゼロ抵抗が達成される超伝導転移温度が電界効果によって変化していることがわかるが、この温度については、あとで、Kosterlitz-Thouless(KT)転移の理論を用いて解析して議論する。磁場中についても、図.6.1-8と図.6.1-9に低温での抵抗の温度変化を抵抗軸をログ・スケールでプロットして示す。それぞれの磁場の強さは、 1T と 3T であり、ゲート電圧 -0.29V と $+0.29\text{V}$ のデータを示してある。両グラフにおいて、黒い記号は負のゲート電圧であり、白い記号は正のゲート電圧である。ここでも、負のゲート電圧で抵抗が減少し、正のゲート電圧で抵抗が増加している。また、ゼロ抵抗が達成される超伝導転移温度が、電界効果によって変化しているようにみえるが、この点については、後程、ボルテックス・ガラス転移とフラックス・クリープ理論によって磁場中の転移を考えて議論する。

さて、抵抗の電界効果による変化を、正常状態と超伝導転移の途中の状態とゼロ抵抗になる温度の直上の温度で、温度を止めて測定したデータをみてみよう。このグラフを、図.6.1-10に示す。ただし、このデータはゼロ磁場のものである。負のゲート電圧で抵抗が減少し、また、正のゲート電圧で抵抗は増大するのであるが、(a)、(b)において、そのゲート電圧依存性は、線形である。(a)は温度は 90K であり、ここでは、超伝導体は正常状態にあると考えられる。また、(b)の温度は 45K で、超伝導転移の途中であり、比較的小さい抵抗になったところである。この2つのグラフにおいて、傾きは違うが、ともに、抵抗はゲート電圧にたいして線形に変化している。しかし、(c)においては、抵抗はゲート電圧にたいして線形には変化していない。それは、温度が、 35K とゼロ電場における超伝導転移温度の直上であり、約 -0.1V の負のゲート電圧で、ゼロ抵抗の超伝導状態になってしまうためである。点線は、図を見易くするために引いた。抵抗が明確に存在する部分で直線をひくと、延長線は負の抵抗に達し、それは、ある負の電圧で、抵抗がゼロになることと対応し

ている。

次に、抵抗の電界効果の温度変化をみてみよう。図.6.1-11 に、抵抗の電界効果による変化を、ゲート電圧がかかっていないときの抵抗で規格化した量 $\Delta R/R_0$ の絶対値を温度についてプロットしたグラフを示す。このグラフでは、ゲート電圧がそれぞれ、-0.29V、+0.29Vの抵抗の変化から求めた量を、黒い印と白い印で、プロットした。絶対値をとらない場合の電界効果の符号は、負のゲート電圧に対しては負であった。磁場の強さについては、0T、0.5T、1T、3T、5Tをプロットした。高温では、抵抗がある程度減少したところまで、この量はほとんど温度変化していないが、低温側では温度が下がるにつれて増大している。 $\Delta R/R_0$ が変化していない部分では、抵抗の温度変化は、電界効果によって上下に、つまり抵抗軸方向に、平行移動しているのであるが、増大している部分では、左右に、つまり、温度軸方向の変化を示唆しているのである。磁場による増加の形の違いは、温度を逆数でプロットすることにより明確になるが、それは後ほど述べる。

$\Delta R/R_0$ が一定値を取る領域であるが、ここでは、抵抗の電界効果による変化は、正常状態での抵抗の変化率と等しいのである。一定値より、正常状態における抵抗の変化率は、2.0%であることがわかる。

$$\left| \frac{\Delta R_n}{R_{n_0}} \right| = 2.0\% \quad (58)$$

ここで、分母の方の抵抗にゼロのインデックスがついているのは、ゲート電圧がかかっていないときの抵抗で規格化しているからである。また、インデックスの n は、正常状態という意味である。この節では、電界効果の変化率に絶対値記号をつけるが、この論文では、これ以後は絶対値記号は省略し、ある量がこの節における対応する量と同じゲート電圧の符号依存性を持つ場合については正と考え、逆の場合には負号をつける。

抵抗の電界効果が温度変化しない領域内に平均場理論での転移温度 T_{mf} が入っているが、ここでの電界効果は抵抗軸方向の変化とみなせるので、平均場理論の転移温度の電界効果による変化は少ないと考えられる。言い換えると、この領域内では、電界効果による温度軸方向の変化が小さいと考えられるためである。

ゼロ磁場における電界効果

ゼロ磁場の電界効果をKT転移で解析する。そのまえに、まず、抵抗の温度変化をAslamazov-Larkin(AL)のゆらぎの理論では説明できないことを示す。

平均場理論の転移温度 平均場理論の転移温度を、Aslamazov-Larkin(AL)のゆらぎの理論を用いて議論する。まずはじめに、90K から 95K のデータを用いて、この部分を温度の一次式で最少2乗フィットし、この式を正常状態の抵抗と違って差し引き、82K から 90K のデータを、式(17)で、フィットして、 T_{mf} を求めると、ゲート電圧の大きさによらず、80Kであった。CuO₂面に平行な面内でのGLのコヒーレンス長は、 $\xi_{ab}(0) \simeq 12\text{\AA}$ である[44]。ここで、82K以上のデータを使っているのは、臨界領域の幅 ϵ_0 の大きさを、この場合に見積もると、 1.52×10^{-2} であり、温度に直して、約1.2Kであるから、82K以上のデータを使ったのである。ここでは、 ϵ_0 の見積もりには、層状構造を入れない理論を使った。層状構造を入れない2次元の式(13)でも同じように解析してみたが、違いは平均場の転移温度のごく近くであり、フィットした結果に関しては、ほぼ同じ結果を与えたので、特に議論しない。ところが、どの範囲で、正常状態の抵抗を決めるかということと、どの範囲のデータをALの理論で最小2乗フィットするのかということとに、求める平均場理論の転移温度は依存していることがわかった。ALの揺らぎによる電気伝導度の式(17)に、正常状態の項として、さらに温度の一次式をつけ足して、同時に最小2乗フィットしてみた。この時、温度範囲としては、高温側は135Kまでとり、低温側は、いろいろな値を使ってフィットしたのであるが、この、低温側の温度の選び方に対する、平均場の転移温度の依存性を、図.6.1-12に示す。この図では、ゲート電圧-0.29V、0V、+0.29Vのデータをプロットしてある。これを見ると、フィットに使う温度範囲が高温側にシフトするにつれて、求められる平均場の転移温度も高温側にシフトしていくことがわかる。このことは、この温度範囲で、抵抗の温度変化はAL理論にあわないことを示しており、抵抗の発現機構をKosterlitz-Thouless(KT)転移として解析しないといけないことを示している。ただし、試料の不均一性の効果は評価することができないが、後述するように抵抗の温度変化はKT転移によってうまく説明できる。とくに、YBCO薄膜においては、平均場の転移温度は80K以上であり、我々が超伝導特性に関してデータを解析する温度範囲では、それより低い

ため AL 理論は使わない。

以上、平均場の電界効果について議論してきたが、明確に平均場の転移温度そのものを測定していないため、確たることは言えない。前副節の最後で述べたように、高温で抵抗の電界効果は、抵抗方向の変化だけと考えられるので、平均場の転移温度の電界効果は、正常状態の抵抗の電荷効果と比べて小さいと考えられる。このことは、Fiory *et al.*[11] の結果と同様の結果である。

Kosterlitz-Thouless 転移 さて、次に、抵抗が、ゼロになるあたりでの電界効果に移ろう。まず、ゼロ磁場を考える。YBCO 超薄膜においては、ゼロ磁場中では、Kosterlitz-Thouless(KT) 転移が起きることが、よく知られている [46, 47]。KT 転移においては、抵抗の温度変化は、式 (29) で、与えられているが、ここでは、電気伝導度に直して、次の式で、電気伝導度の温度変化を最小 2 乗フィットした。

$$\sigma_s = \sigma_N \exp \left(2 \sqrt{\frac{b\epsilon_c}{\epsilon_{KT}}} \right) \quad (59)$$

ここで、 σ_N は、フィットするためのプリ・ファクターである。この式で、フィットを行い、フィッティング・パラメーターとして、 T_{KT} と σ_N と $b\epsilon_c$ とを求めた。ここで求めた、 T_{KT} を使い、横軸を $1/\sqrt{\epsilon_{KT}}$ で、抵抗の温度変化をプロットした図を図.6.1-13 に示す。また、抵抗軸は、ログ・スケールでとっている。このスケールの取り方をして抵抗の温度変化をプロットすると、KT 転移の式に従っている場合は、直線になる。グラフを見ると、低温側では、正常状態の電気伝導度からの寄与を無視できることもあり、かなり直線にのっていることがわかる。ここには、ゲート電圧の大きさとして、それぞれ、-0.29V、0V、+0.29V のデーターをプロットしたのであるが、それぞれ、独立に式 (59) でフィットして、もとめた KT 転移の転移温度を使っている。その値は、ゲート電圧 -0.29V、0V、+0.29V にたいして、それぞれ、34.79K、34.09K、33.39K である。この場合、ほとんど同じ直線にのっているのがわかる。また、このことは、ゲート電圧をかけたときの抵抗の温度変化も、転移温度の違う KT 転移の抵抗の式に乘ることを示している。ためしに、ゲート電圧がかかっていないときの KT 転移の転移温度をいれて、プロットしてみると、図.6.1-13 の挿入図に示すように、KT のスケーリングが出来ない。3 種類のデーターは、ゲート電圧 0V だけが

直線で、また、それぞれが、明確に分離して見える。つまり、電界効果によって、KT 転移の転移温度が変化したと考えられるのである [14]。KT 転移の温度変化の方向は、負のゲート電圧では、KT 転移の転移温度は上昇し、正のゲート電圧では、KT 転移の転移温度は下がっている。

次に、式 (59) による電気伝導度のフィットで使ったパラメーターである T_{KT} と σ_N と $b\epsilon_c$ のゲート電圧依存性を、もう少し細かく見てみよう。図.6.1-14(a) に、 T_{KT} のゲート電圧依存性を、図.6.1-14(b) に σ_N のゲート電圧依存性を、図.6.1-14(c) に、 $b\epsilon_c$ のゲート電圧依存性を示す。すべて、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化してある。まず、(a) をみると、KT 転移の転移温度は、ゲート電圧に対して線形に変化し、負のゲート電圧では、その転移温度は上昇し、正のゲート電圧では、その転移温度は減少していることがわかる。その、ゲート電圧依存性が直線なので、1 次の最小 2 乗法で直線を引き、ゲート電圧 $\pm 0.29V$ における KT 転移の温度の電界効果による変化率を算出すると、

$$\left| \frac{\Delta T_{KT}}{T_{KT0}} \right| = 2.05\% \quad (60)$$

となる。これは、正常状態の抵抗の電界効果とほぼ等しい。次に (b) を見ると、プリ・ファクターである σ_N は、負のゲート電圧で増加し、逆に、正のゲート電圧で減少している。この変化方向は、これが、電気伝導度に対応するものであるから、抵抗でいうと、負のゲート電圧で減少し、正のゲート電圧で増加していることと同値である。その変化は、ほぼ線形である。また、 σ_N の電界効果による変化率は、ゲート電圧 $\pm 0.29V$ に対して、約 10% である。この量の電界効果による変化が大きい理由はわからない。式 (29) を見るとわかるように、ここには、正常状態の抵抗の電界効果と b の電界効果の 2 つが入っているが、このことと関係があるのかもしれない。あるいは、逆数をとってフィットしたことに起因するのかもしれない。次に (c) を見ると、 $b\epsilon_c$ は、負のゲート電圧で減少し、逆に、正のゲート電圧で増加している。その変化は、ほぼ線形であるが、ばらつきがかなり大きい。また、 $b\epsilon_c$ の電界効果による変化率は、ゲート電圧 $\pm 0.29V$ に対して、約 2% である。もし、ここで、 b の電界効果による変化が小さいと仮定すると、このことは、 $b\epsilon_c$ のなかの、 T_{KT} が電界効果によって変化し、 T_{mf} がほとんど変化していないと考えるとコンシステントである。

いま、ゼロ磁場での抵抗の温度変化を式 (29) に基づいて解析し KT 転移を考えたので

あるが、KT 転移では、電流電圧特性において、KT 転移温度で、式 (40) における指数が、1 から 3 にジャンプすることが知られている。ここで、KT 転移温度の近くで、電流電圧特性をはかったデーターを両対数スケールでプロットして、図.6.1-15 に示す。このデーターは、ゲート電圧がかかっていないときのものを示した先に式 (59) のフィッティングから求めた KT 転移の転移温度は、34.09K であり、図中では、(g) と (h) の間に存在する。さて、電流電圧特性のグラフで、比較的大きな電流と小さな電流をフィットする範囲からはずして、最小 2 乗法で直線を引き、傾きを求めて、その温度変化をプロットした。つまり、式 (40) の δ の温度変化をプロットしたのであるが、その図を図.6.1-15 の挿入図に示す。ここで、 δ が 3 になる温度から KT 転移の温度を求めてみると、34.2K である。少し高温側にずれているが、だいたい、式 (59) のフィッティングから求めた KT 転移の転移温度と一致し、また、高温では両対数プロットで電流電圧特性が直線であり $\delta = 1$ のオーミックな電流電圧特性であるが、ある温度以下の低温で δ が増えていくことから、この転移を KT 転移で解析したことは正しかったと思われる。

磁場中における電界効果

次に磁場中における、電界効果を考えよう。少なくとも 1T 以上の強磁場中では、有限温度では KT 転移は起きない。ここでは、有限温度で転移温度が定義されるボルテックス・グラス転移モデルと有限温度での転移温度を持たないフラックス・クリープ・モデルの解析を比較し、磁場中の抵抗の温度変化はフラックス・クリープ・モデルによって説明されることを示す。

ボルテックス・グラス転移 まず、電流電圧特性を見てみる。図.6.1-16 に磁場の強さ 5T における、図.6.1-17 に磁場の強さ 1T における、それぞれの、電流電圧特性を示す。測定温度は、抵抗が非常に小さくなる温度の近傍の温度である。ともに、ゲート電圧はかかっていない。この図をみると、高温では、オーミックな抵抗が存在し、低温になると、ある温度から、直線からずれて、下向きの曲率を持ったカーブになっていくように見える。この変化は、ボルテックス・グラス転移の考えと親和性がよいので [39]、式 (49) に基づいた 3 次元ボルテックス・グラスのスケーリングを行ってみる。式 (49) によると、スケー

リング則を考慮してプロットすると、1つの軸は、電流を $T(T - T_g)^{2\nu}$ でスケールしたもの、もう一つの軸は、電圧を電流で割った量を $(T - T_g)^{\nu(z-1)}$ でスケールしたものでプロットする事になるのであるが、ここでは、転移温度のごく近傍を考慮するのであり、温度は、考えている温度範囲内では、ほぼ一定と考えてもよいので、電流を $T(T - T_g)^{2\nu}$ でスケールしたものかわりに、電流を $(T - T_g)^{2\nu}$ でスケールしたものを使った。磁場の強さとして 5T のデータを使って、上記スケーリング・プロットをしたグラフを図.6.1-18 に示す。ガラス転移の転移温度 T_g は 23.0K と求められ、その温度より高温である、(a)、(b)、(c) の3本の電流電圧特性のデータと、それより低温である、(d)、(e)、(f) の3本の電流電圧特性のデータはそれぞれ、独立した2本のスケーリング・カーブに一致している。ここで、臨界指数は、 $\nu = 1.0$ 、 $z = 3.1$ と求められた。ところが、イジング模型を使って理論的に予想されている臨界指数の値は、 $\nu = 1$ 、 $z = 5$ であり、ここで求められた値とはあまり一致していない。また、ここで使った、電流電圧特性は、測定された温度の数も少なく、また、あまり広い電流範囲で測定されていない。電流範囲を広くして測定出来なかったのは、誘電体のリーク電流が割と大きいためと、4端子測定用の足の抵抗が高かったためである。そのため、もうすこし、詳細なデータがとれたとすると、スケーリング・プロットがずれてくる可能性も考えられる。ボルテックス・ガラス転移の存在はここではわからないので、次に抵抗の温度変化を見てみよう。後ほど述べるように、抵抗の温度変化がアーレニウス型であるので、抵抗の温度変化が温度の代数式で表されるボルテックス・ガラス転移はデータを説明できないために使わない。

フラックス・クリープ まず、抵抗の温度変化を、縦軸を抵抗の対数でプロットし、横軸を温度の逆数でプロットする、いわゆる、アーレニウス型プロットを試みる。これを、図.6.1-19 にしめす。ここでは、磁場の強さとして、 $H=0T$ 、 $0.5T$ 、 $1T$ 、 $3T$ 、 $5T$ の抵抗の温度変化をプロットした。ゲート電圧はかかっていないときのデータである。このグラフを見ると、磁場中のデータは、低温側で直線に見える。ゼロ磁場のデータについては、低温で直線からずれて急激に減少しているように見えるが、あまり、明確ではない。アーレニウス・プロットで直線になるということは、その量は、温度の逆数の指数関数である

ということになる。今の場合は、

$$R = R_w \exp\left(-\frac{T_u}{T}\right) \quad (61)$$

と考えられるということである。ここで、 R_w は、適当なプリ・ファクターである。この式は、式(50)において、 p を1とした式であり、また、式(53)において、ピンニング・ポテンシャルを温度の単位でとって抵抗を計算したときの式でもある。ここでは、抵抗は、フラックス・クリープによって発生し、ピンニングエネルギーが電界効果によって変化するというモデルに立とう [15]。このモデルを使った場合の電流電圧特性は、式(57)で、与えられるのであるが、ここでは、この式の高電流側の傾きが大きなところが、我々の測定範囲の低電流側において適用され、我々の測定範囲の高電流側は、フラックス・フロー抵抗が混じってくるために、傾きが緩やかになり、図. 6.1-16 や図.6.1-17 の形になると考える。また、この電流電圧特性に従う場合、図.6.1-18 のスケーリング・プロットでは、曲線が一致するスケーリング・カーブが現れないはずであるが、これは、データ一点が少ないため一致したと考える。

さて、電界効果によるピンニング・エネルギーの変化を求めてみよう。式(61)で、抵抗の温度変化をフィットして求める。まず、各磁場における、抵抗の温度変化をアーレニウス型プロットする。図.6.1-20 に磁場の強さ 1T における、ゲート電圧の大きさとして -0.29V、+0.29V のデータをプロットしたグラフを示す。黒丸が、負のゲート電圧であり、白丸が正のゲート電圧である。このグラフの低温側での直線の傾きがもとめる T_u である。この値を最小2乗法によって求めると、ゲート電圧 -0.29V、+0.29V に対して、ピンニング・エネルギー T_u はそれぞれ、220.2K、208.9K である。また、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネルギーは、214.2K である。負のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは大きくなり、正のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは小さくなっている。図.6.1-21 に磁場の強さ 3T における、ゲート電圧の大きさとして -0.29V、+0.29V のデータをプロットして示す。黒い四角が、負のゲート電圧であり、白い四角が正のゲート電圧である。このグラフの低温側での直線の傾きがもとめる T_u である。この値を最小2乗法によって求めると、ゲート電圧 -0.29V、+0.29V に対して、ピンニング・エネルギー T_u はそれぞれ、164.2K、156.4K である。また、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネ

ルギーは、160.4Kである。負のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは大きくなり、正のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは小さくなっている。図.6.1-22に磁場の強さ 5T における、ゲート電圧の大きさとして -0.29V、0V、+0.29V のデーターを示す。黒い菱形が、負のゲート電圧であり、白い菱形が正のゲート電圧である。このグラフの低温側での直線の傾きがもとめる T_u である。この値を最小 2 乗法によって求めると、ゲート電圧 -0.29V、0V、+0.29V に対して、ピンニング・エネルギー T_u はそれぞれ、134.0K、130.8K、127.6K である。負のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは大きくなり、正のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは小さくなっている。

ピンニング・エネルギーのゲート電圧依存性を細かく調べてプロットしたのが、図.6.1-23 である。ここでは、磁場の強さとして、0.5T、1T、3T、5T のデーターをプロットしており、そのピンニング・エネルギーの電界効果による変化をプロットしてある。量としては、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネルギーで、規格化してある。挿入図には、ゲート電圧がかかっていないときのピンニング・エネルギーの磁場依存性をプロットした。磁場が大きくなると、ピンニング・エネルギーは小さくなっている。これは、磁場中では、磁場が大きくなるにつれて抵抗の温度変化がゆるやかになることの反映である。さて、図.6.1-23 のグラフの傾きから、ピンニング・エネルギーの電界効果による変化の大きさがわかるわけであるが、最小 2 乗法で、直線を引き、ゲート電圧 -0.29V で、読みとったピンニング・エネルギー電界効果の磁場依存性を、図.6.1-24 にプロットした。このグラフより、ピンニング・エネルギーの電界効果による変化の変化率は、磁場によってはほとんど変わらないことがわかる。ここまでの解析をまとめると、ピンニング・エネルギーの電界効果による変化は、

$$\left| \frac{\Delta T_u}{T_{u0}} \right| = 2.6\%, 2.6\%, 2.3\%, 2.4\% \quad (H = 0.5T, 1T, 3T, 5T) \quad (62)$$

となる。これは、正常状態の抵抗の電界効果と大きさがほぼ等しい。

電界効果と相転移 この論文では、磁場中の抵抗の温度変化を有限温度では相転移を伴わないフラックス・クリープ・モデルで、ゼロ磁場での抵抗の温度変化を相転移点を持つ KT 転移で、それぞれ、解析したのであるが、抵抗の電界効果の温度変化をプロットし直

してみると、このことを議論してみる。図.6.1-25 に抵抗の電界効果の温度変化を温度軸を温度の逆数にしてプロットしたグラフを示す。温度の逆数でプロットする事により低温側を拡大して、相転移と関係の大きい部分を詳細に見ることが出来るためである。また、抵抗の電界効果については、絶対値をとってある。ゲート電圧-0.29V と+0.29V のデーターを使ってある。

(a) には磁場の強さ、5T のデーターを示す。このグラフでは、温度変化はデーターの値が小さくなってばらつくまで直線であり、正負2つのゲート電圧で、線は一致している。抵抗の温度変化が、式 (61) に従う場合、 $(1 - \Delta R/R_0)$ も同様に、温度の逆数の指数関数になっていて、アーレニウス・プロットにおいて直線になる。そして、ここでいうアーレニウス・プロットは、 $\log(1 - \Delta R/R_0)$ を縦軸に、 $1/T$ を横軸にプロットしたということであり、縦軸の \log を抵抗の電界効果が小さいと思って展開すれば、図.6.1-25 のプロットと同じことになる。ということで、抵抗の温度変化が、式 (61) に従う場合、このグラフは、直線になる。また、正負2つのゲート電圧で、転移温度のような、このプロットにセンシティブな、パラメータが存在しないため、2つの線は一致する。

(b) には磁場の強さ、0T のデーターを示す。このグラフでは、正負2つのゲート電圧のデーターは一致せず、また、直線ではない。これは、抵抗の温度変化が、ゼロ磁場では、式 (61) に従わないことを反映して、直線にはなっていないのである。ここで、この曲線が2本に分かれる理由は、電界効果により相転移の温度が変わるためである。いま、正のゲート電圧では、KT 転移の転移温度が下がるため、ゲート電圧がゼロの抵抗の方が高温で、ゼロになる。そのため、抵抗の電界効果の変化率は、有限の値をゼロで割るので、発散する。ところが、負のゲート電圧の場合、KT 転移の転移温度は上昇するため、負のゲート電圧での抵抗がゼロになる温度でも、ゲート電圧がゼロの抵抗は有限な温度区間があり、この2つの KT 転移温度の間の温度では、抵抗の電界効果による変化率は増加が鈍る。この違いがあるために、2つの曲線は2つに分かれるのである。

同様に、(c)、(d) に、それぞれ、磁場の強さとして 1T、3T におけるデーターを示すが、これらは、磁場中であり、抵抗の温度変化が、式 (61) の形になることから、このグラフにおいては線は直線であり、正負2つのゲート電圧での直線は、ほぼ一致している。磁場

中のデーターを有限温度で転移温度の定義でき相転移を伴うボルテックス・ガラス転移モデルではなく、それを持たないフラックス・クリープ・モデルで解析したとコンシステントである。

臨界電流の電界効果 この試料の解析の最後に、臨界電流の電界効果による変化を見てみよう。図.6.1-26 に磁場の強さ 5T のもとで、温度が 22.6K において測定された電流電圧特性を示す。(b) は両対数スケールでプロットしたグラフである。ゲート電圧として、-0.29V、0V、+0.29V のデーターがプロットしてある。ここで、白丸がゲート電圧-0.29V であり、クロス印が+0.29V である、また、黒丸は、ゲート電圧がゼロのときの電流電圧特性である。負のゲート電圧では電流電圧特性の曲線は、下に下がり、正のゲート電圧では、電流電圧特性の曲線は上に変化している。ここで、この曲線から臨界電流を決めよう。いま、便宜的に、臨界電流の定義を、生じる電圧が $10\mu\text{V}$ になる電流が臨界電流 J_c であるとしてグラフから読みとって、その、電界効果による変化を求める。この、臨界電流の電界効果は、ゲート電圧 0V での値で規格化して、

$$\left| \frac{\Delta J_c}{J_{c0}} \right| = 30\% \quad (63)$$

である。図.6.1-27 は、磁場の強さ同じく 5T のもとで、温度が 17K における電流電圧特性であるが、ここで、白丸がゲート電圧-0.29V であり、クロス印が+0.29V である、また、黒丸は、ゲート電圧がゼロのときの電流電圧特性である。負のゲート電圧では電流電圧特性の曲線は、下に下がり、正のゲート電圧では、電流電圧特性の曲線は上に変化している。このグラフからも同じように臨界電流の電界効果による変化率を読みとる。この値は、

$$\left| \frac{\Delta J_c}{J_{c0}} \right| = 11\% \quad (64)$$

である。

次に、臨界電流の電界効果による変化率の絶対値の温度変化を、図.6.1-28 に示す。ここでは、磁場の強さとして、0T、1T、5T をプロットしてある。総てのデーターは、低温で、一定値をとり、抵抗が明確に測定できる温度へ向かうにつれて、増大している。その温度では、電流電圧特性は線形であり、上記臨界電流は 0 になるため、そこでは、臨界電流の

電界効果による変化率は発散していて、そして、高温側にあたる、その温度に近づくにつれその発散の効果が入ってくるためである。そのため、臨界電流の電界効果としては、低温側での一定値を考えればよい。この値は、磁場依存性がほとんどなく、

$$\left| \frac{\Delta J_c}{J_{c0}} \right| \simeq 10\% \quad (65)$$

である。この値は、正常状態の抵抗の電界効果の2%よりも大きい。臨界電流が超伝導体中のピンニングによって決まるのならば、これらは等しくないといけない。この違いは今までも報告されているが[14, 15]、この原因は不明である。また、臨界電流を定義する電圧を小さくすれば、規格化する電流値が小さくなることもあり、さらに大きくなってしまう。そのために、ひとつの値が決まるわけではなく、単に、電界効果が大きいというのにとどめる。

この節で述べた正常状態の抵抗の電界効果と、KT 転移の転移温度の電界効果と、ピンニング・エネルギーの電界効果とを、膜厚を変えて測定して、7章において比べる。そのまえに、以下の節で、2層膜から4層膜までの試料についていくつかの試料で、電界効果の実験を行った結果について述べる。

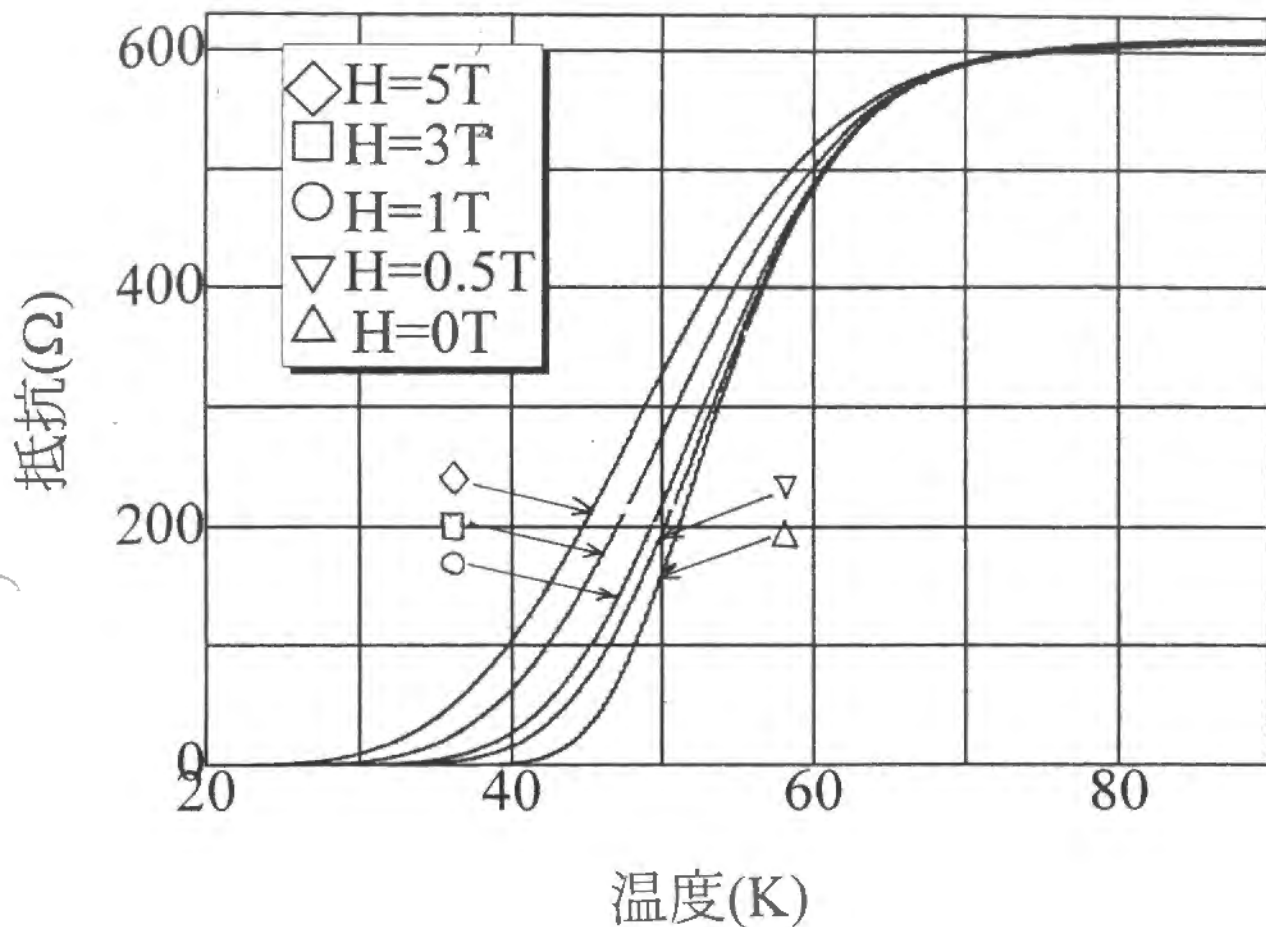


図.6.1-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$
 $\triangle, \nabla, \circ, \square, \diamond$ は、それぞれ、
 $H=0T, 0.5T, 1T, 3T, 5T$ である。

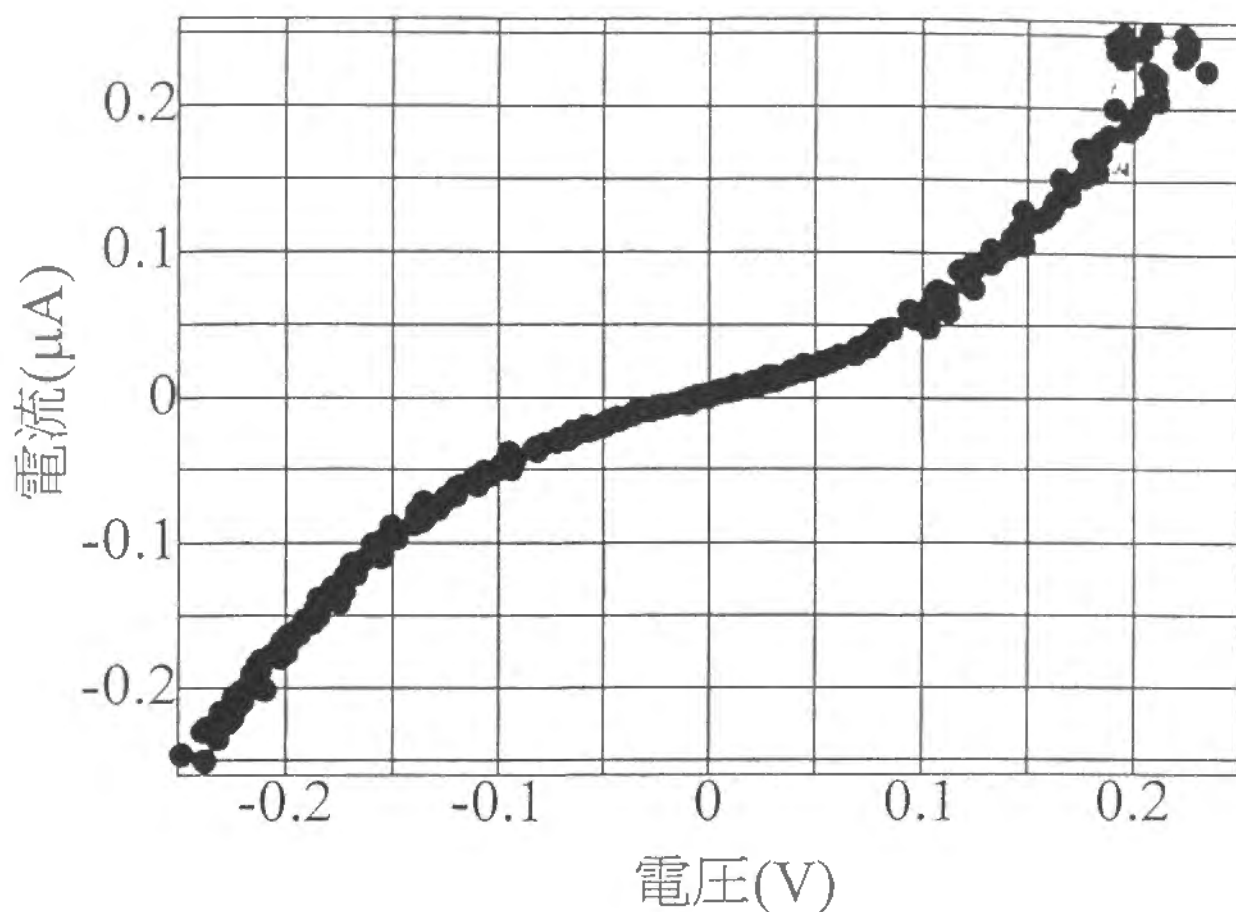


図.6.1-2 誘電体の電流電圧特性
測定温度は、 $T=4.2\text{K}$ であり、磁場は
かかっていない。

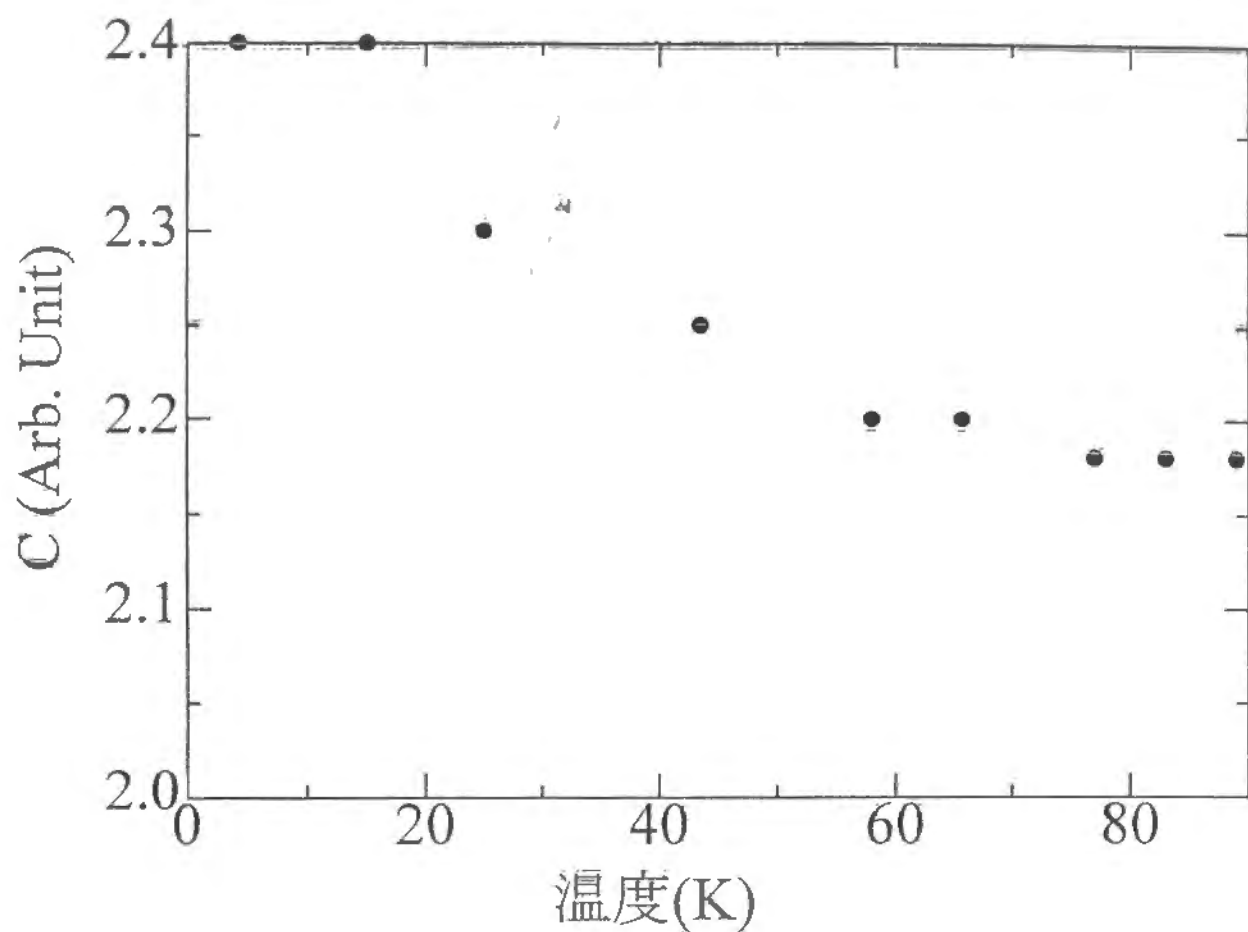


図.6.1-3 誘電体の静電容量の温度変化
磁場の強さは、 $H=0\text{T}$ 。

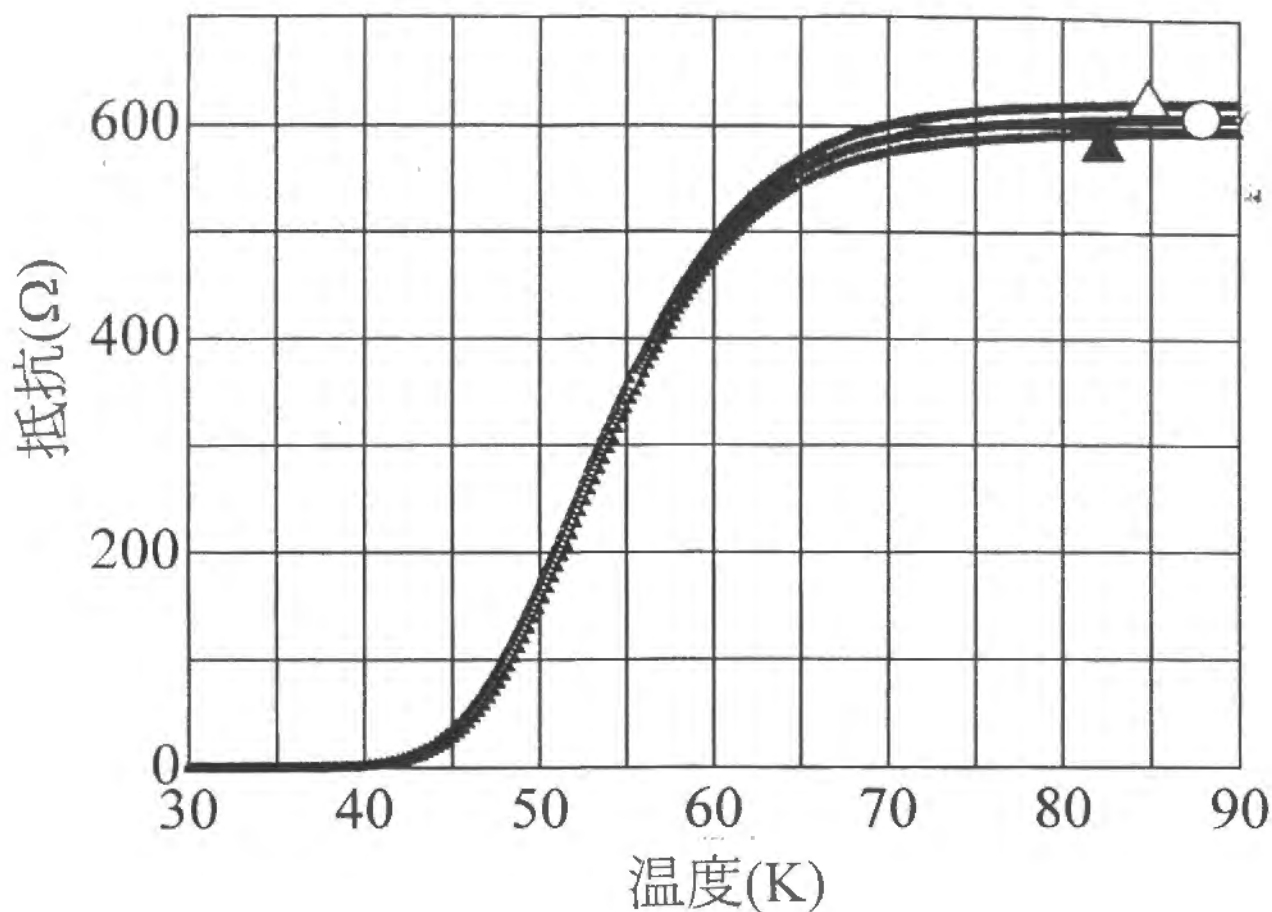


図.6.1-4 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=0T$ であり、
 ▲, ○, △は、それぞれ、ゲート電圧が
 $V_g = -0.29V, 0V, +0.29V$ である。

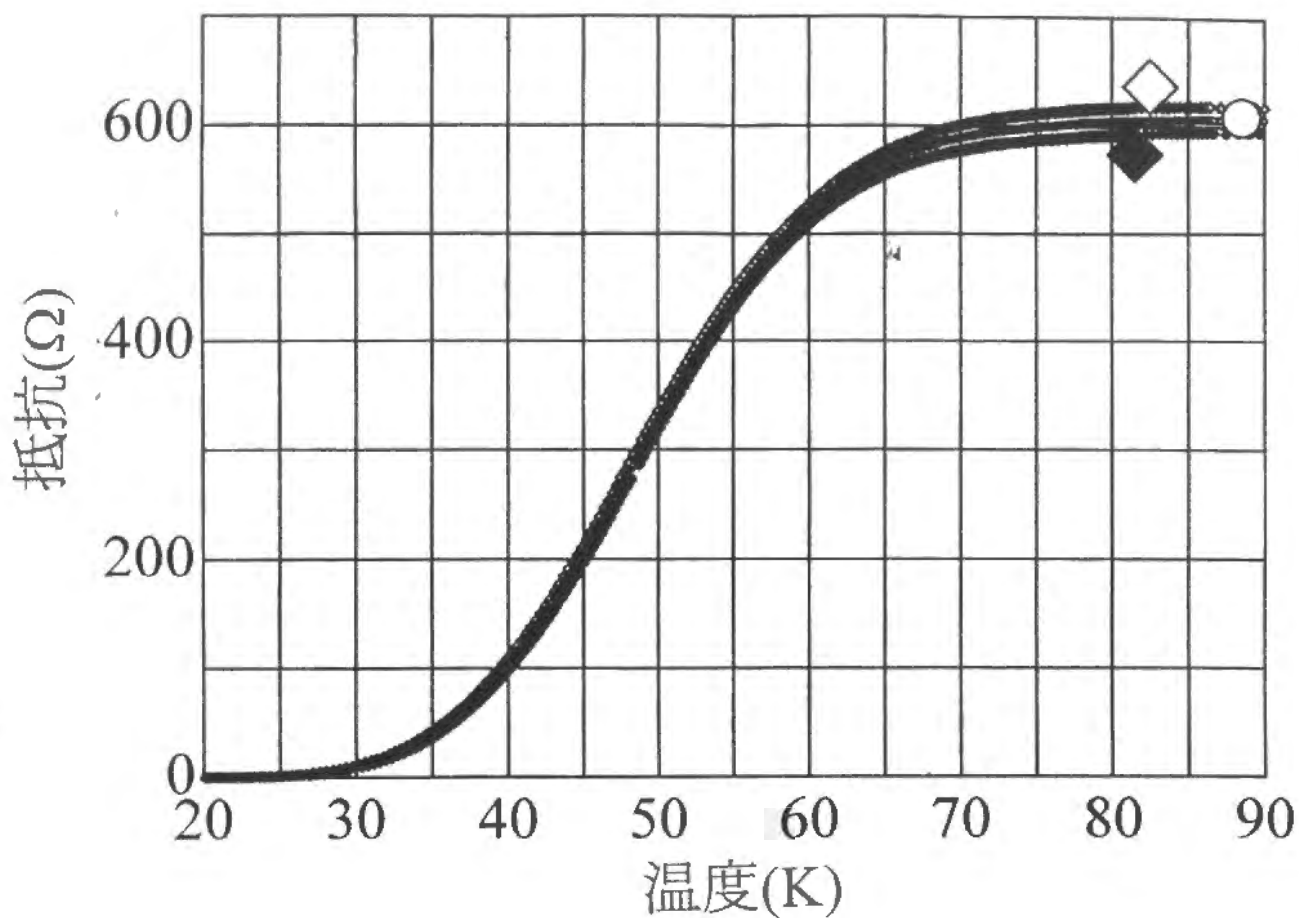


図.6.1-5 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=5T$ であり、
 ◆, ○, ◇は、それぞれ、ゲート電圧が
 $V_g = -0.29V, 0V, +0.29V$ である。

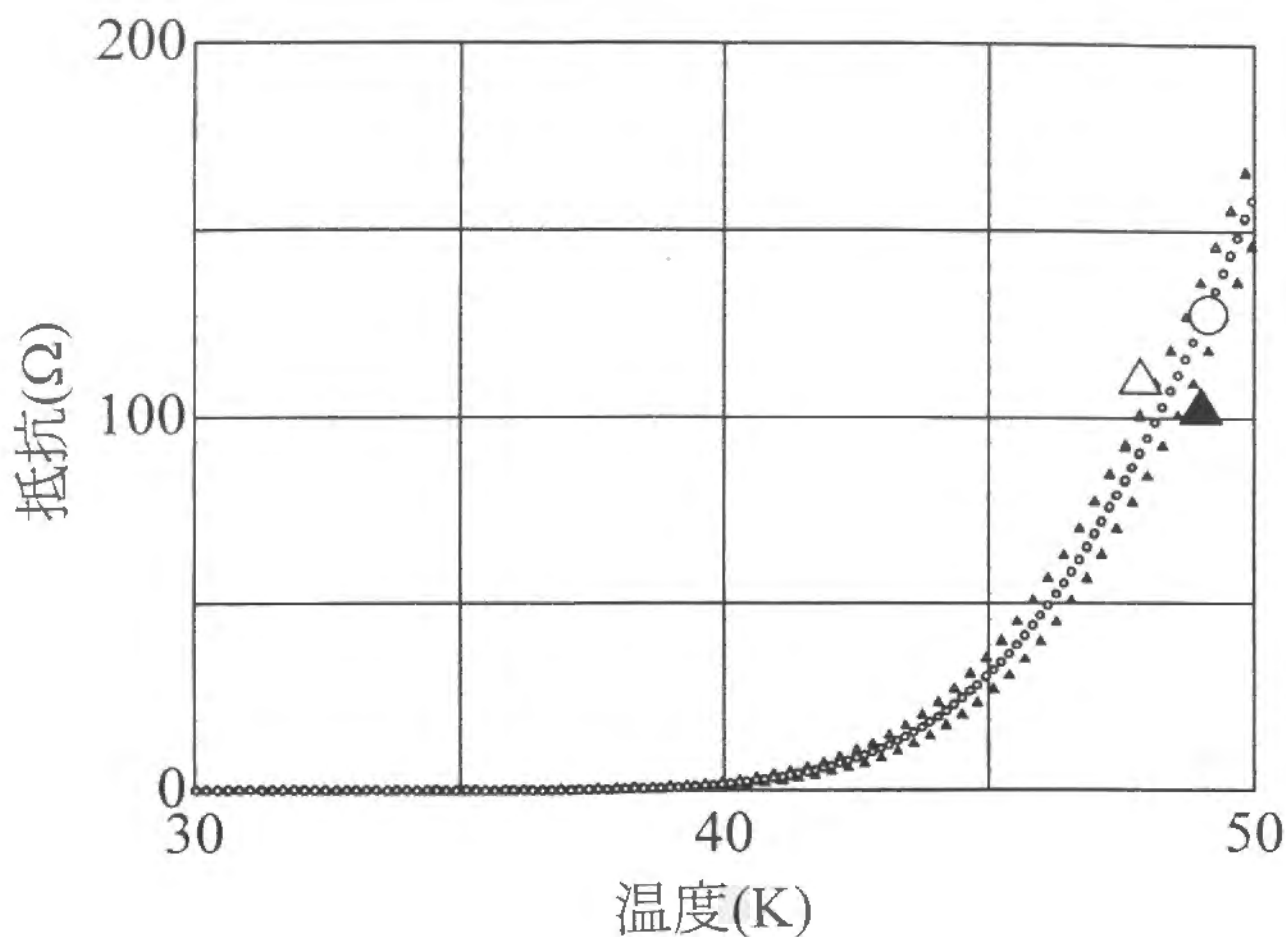


図.6.1-6 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=0T$ であり、
 ▲, ○, △ は、それぞれ、ゲート電圧が
 $V_g = -0.29V, 0V, +0.29V$ である。

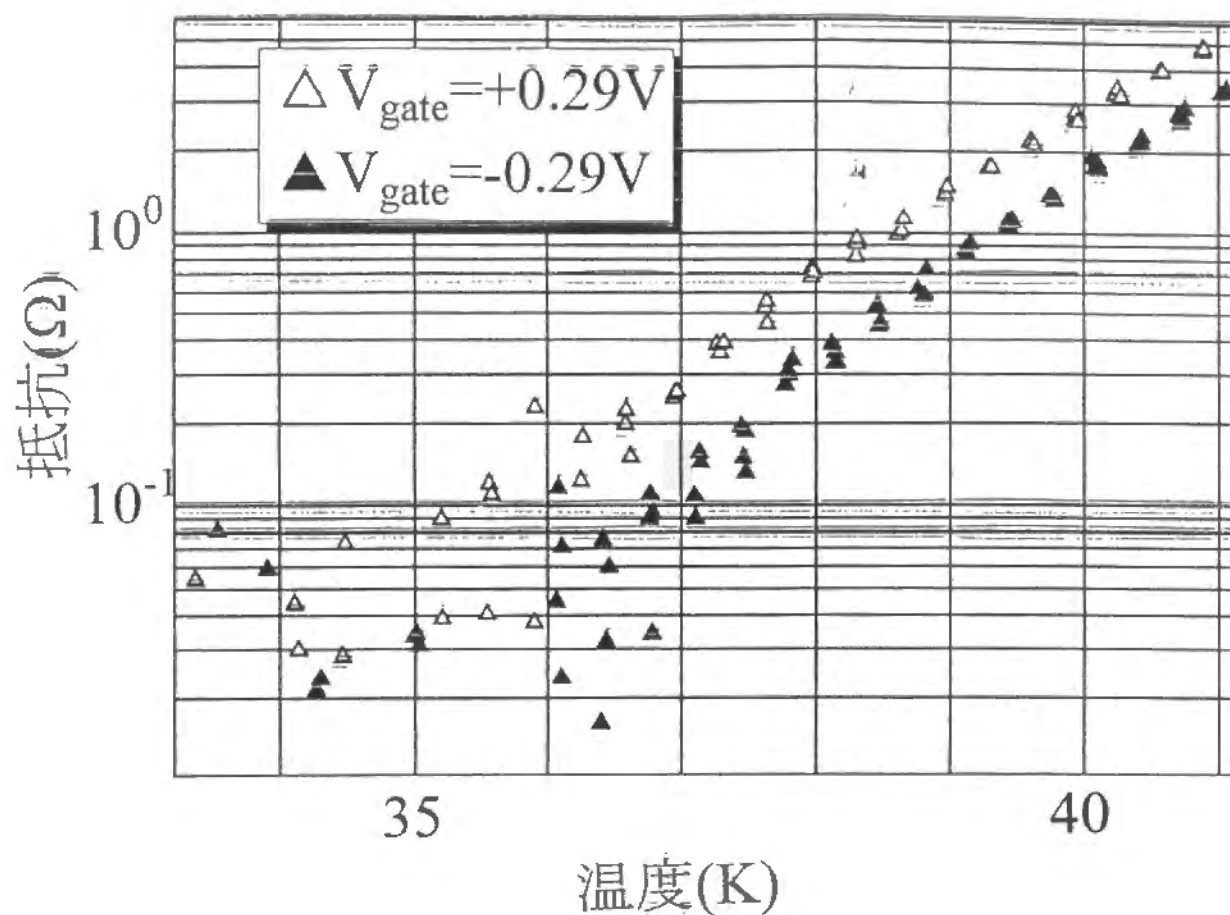


図.6.1-7 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
 $\blacktriangle, \triangle$ は、それぞれ、ゲート電圧が
 $V_g = -0.29\text{V}, +0.29\text{V}$ である。

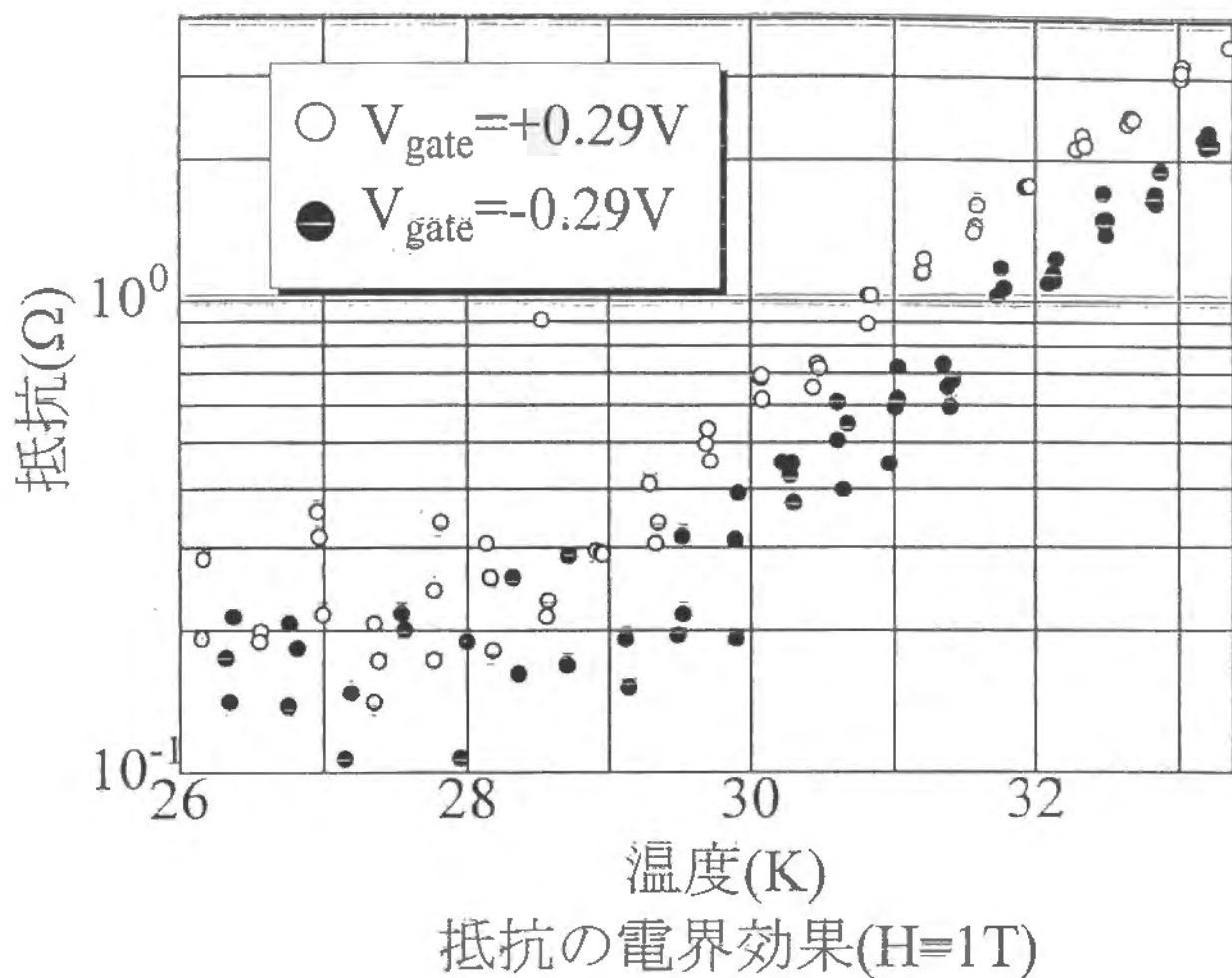


図.6.1-8 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=1\text{T}$ であり、
 ●, ○は、それぞれ、ゲート電圧が
 $V_g = -0.29\text{V}$, $+0.29\text{V}$ である。

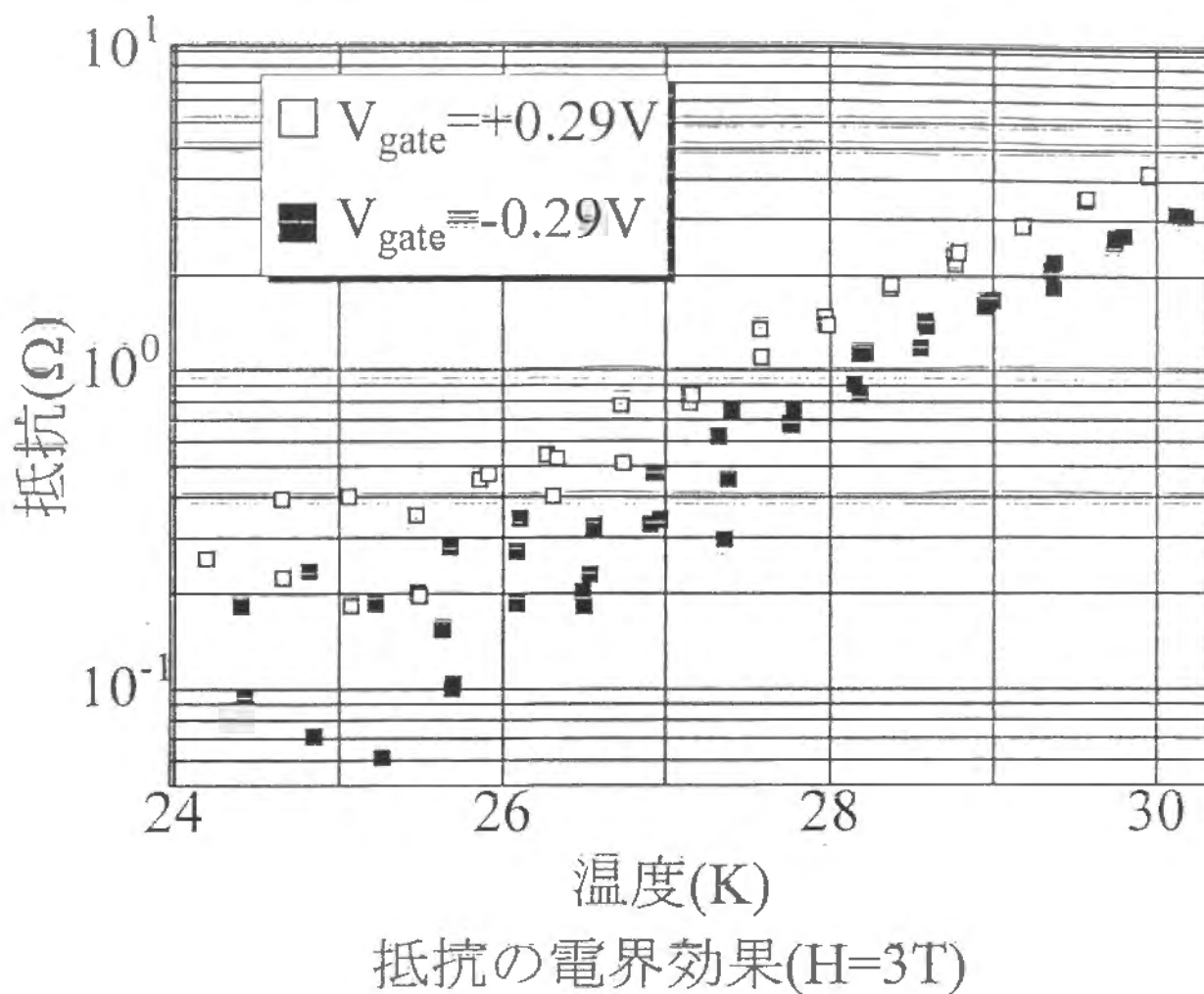


図.6.1-9 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=3\text{T}$ であり、
 ■, □ は、それぞれ、ゲート電圧が
 $V_g = -0.29\text{V}$, $+0.29\text{V}$ である。

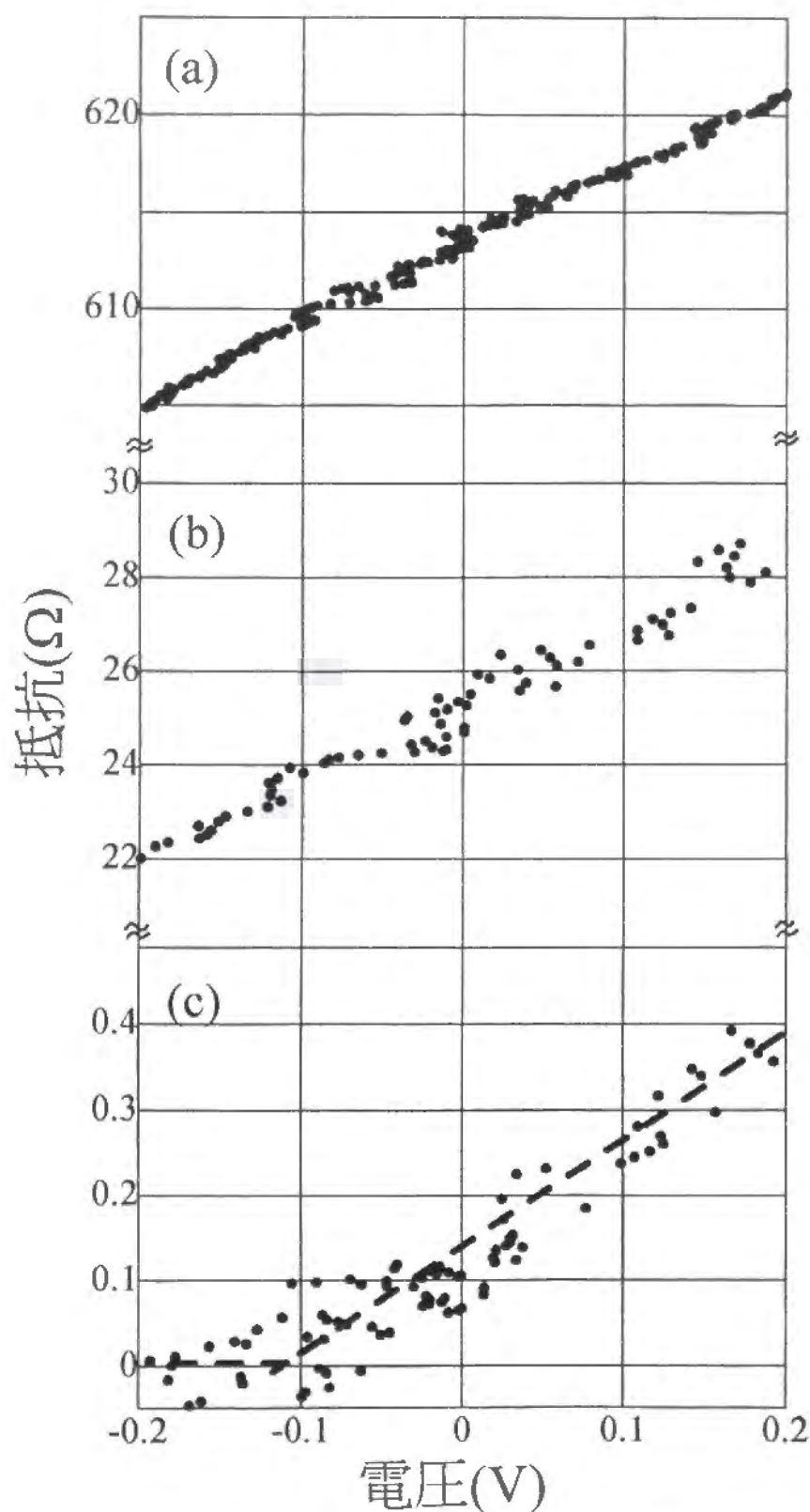


図.6.1-10 抵抗の電界効果

磁場の強さは $H=0\text{T}$ 。(a)は正常状態(90K)、
(b)は超伝導転移の途中(45K)、(c)は
転移温度の直上(35K)である。

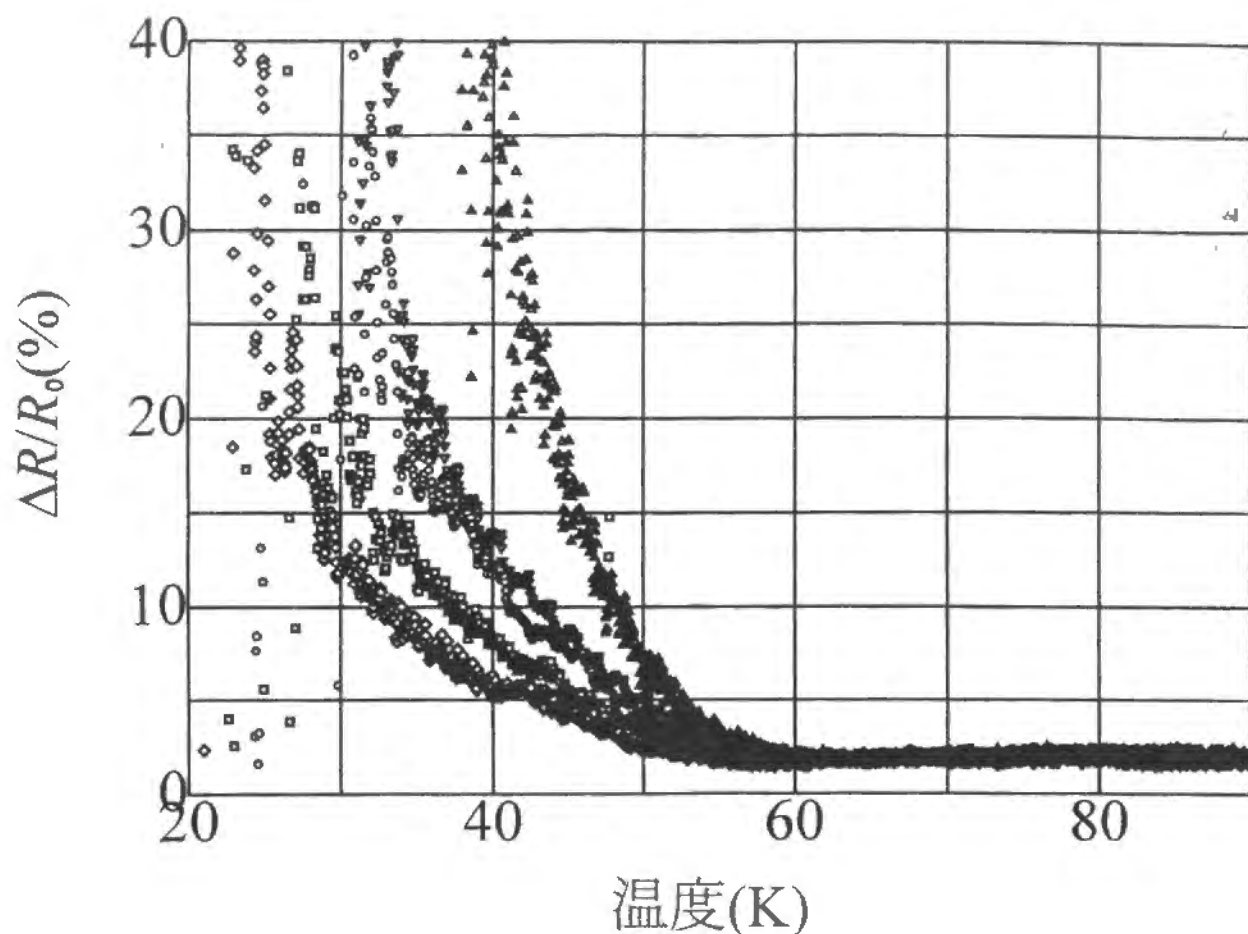


図.6.1-11 抵抗の電界効果の絶対値の温度変化

ゲート電圧は白抜き記号が $V_g = +0.29\text{V}$ 、塗りつぶされた記号が $V_g = -0.29\text{V}$ である。

$\Delta, \nabla, \circ, \square, \diamond$ は、それぞれ、 $H = 0\text{T}, 0.5\text{T}, 1\text{T}, 3\text{T}, 5\text{T}$ である。

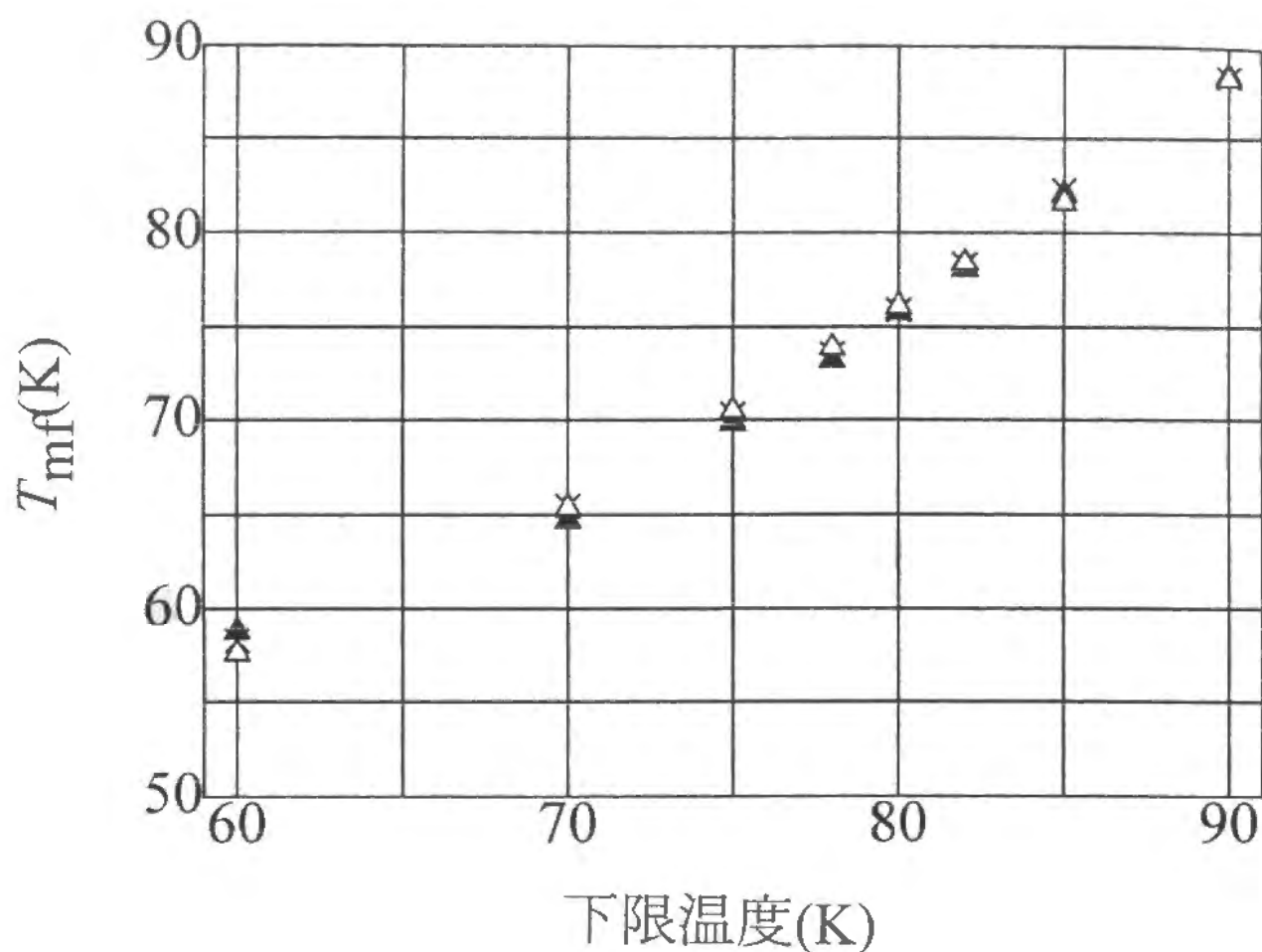


図.6.1-12 フィットした温度範囲と T_{mf}

使った温度範囲の上限は、135K。

\triangle , \times , \blacktriangle はそれぞれ、 $V_g = -0.29V$, $0V$, $+0.29V$ である。

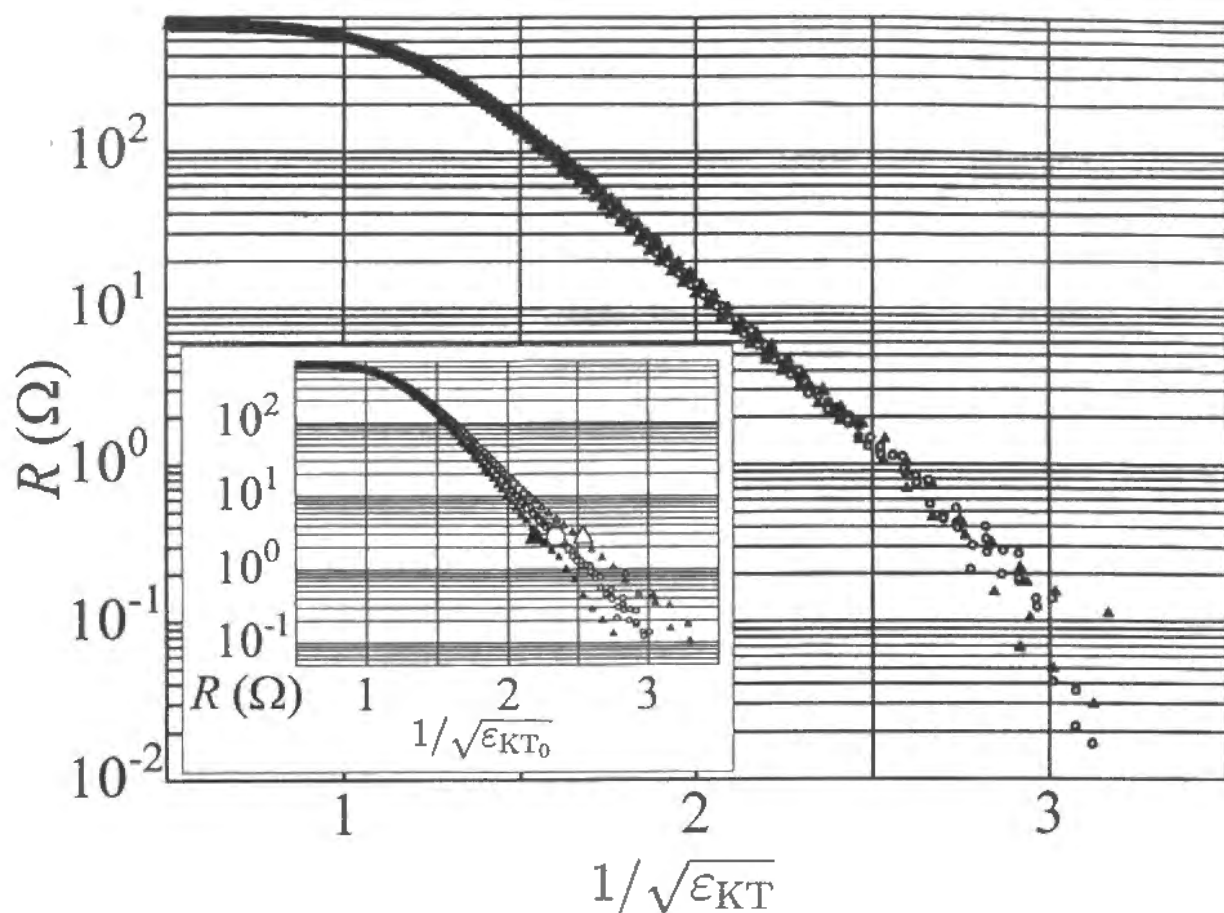
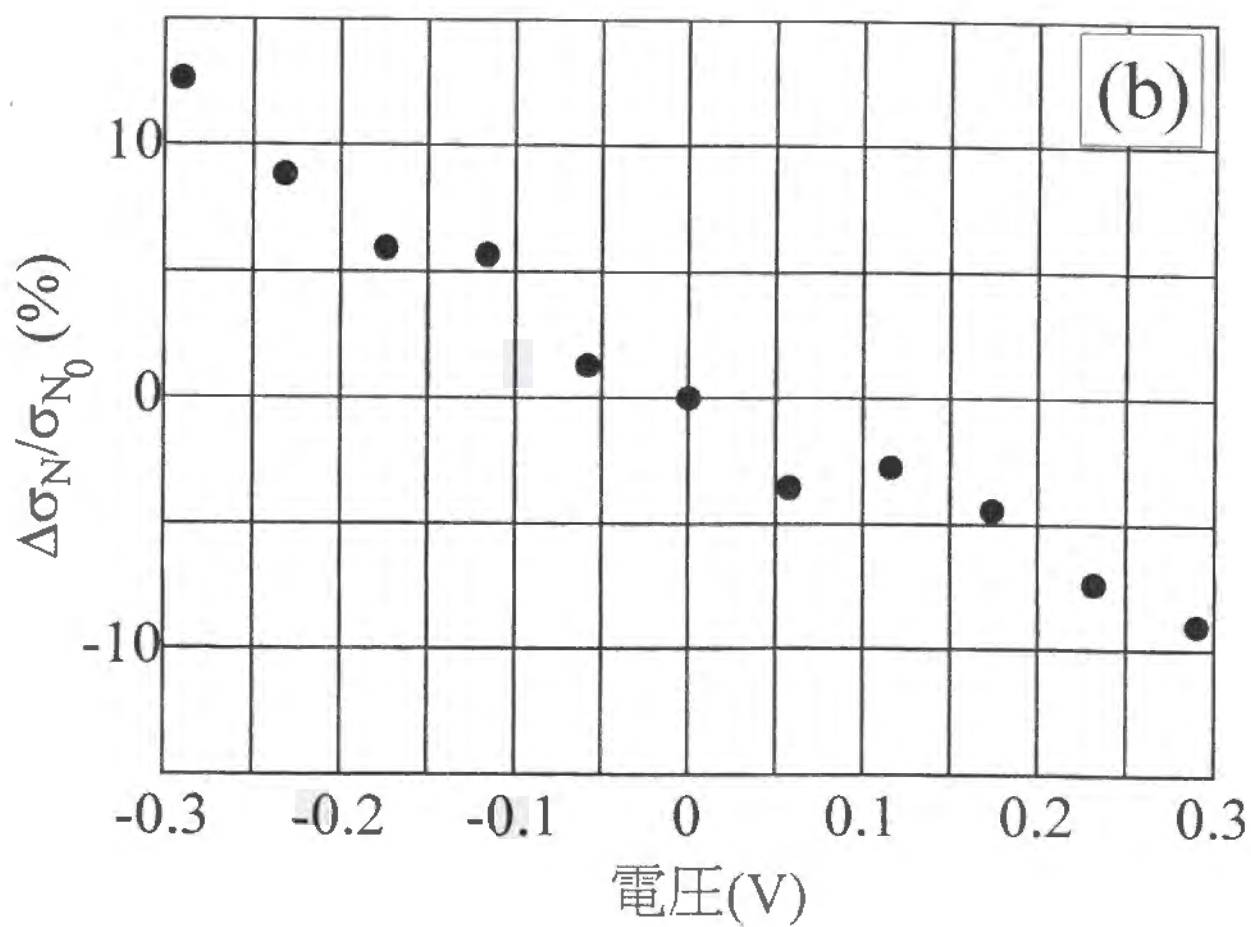
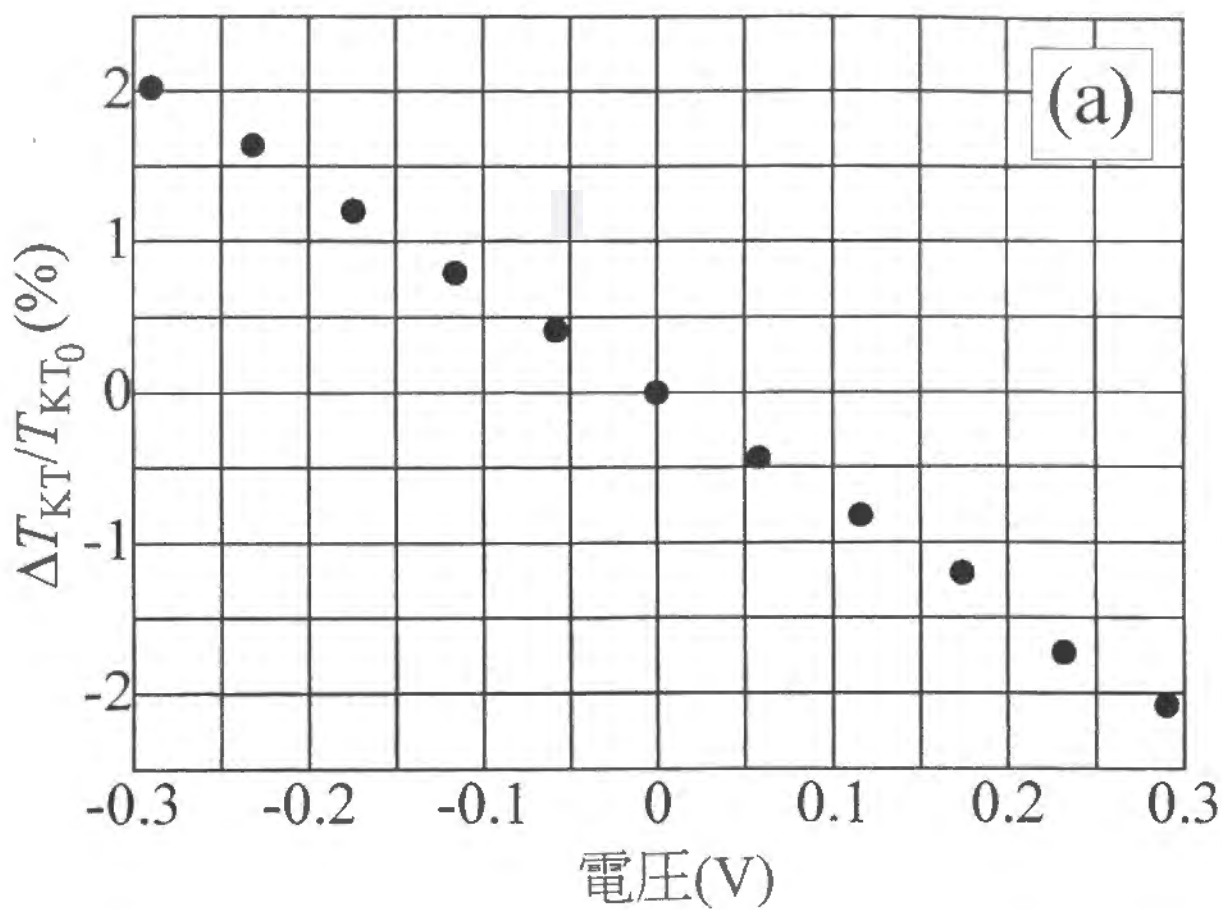


図.6.1-13 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
 $\blacktriangle, \circ, \triangle$ は、それぞれ、ゲート電圧が
 $V_g = -0.29\text{V}, 0\text{V}, +0.29\text{V}$ である。
 挿入図は、 T_{KT} として、ゲート電圧のか
 かっていないときの値を代入した。



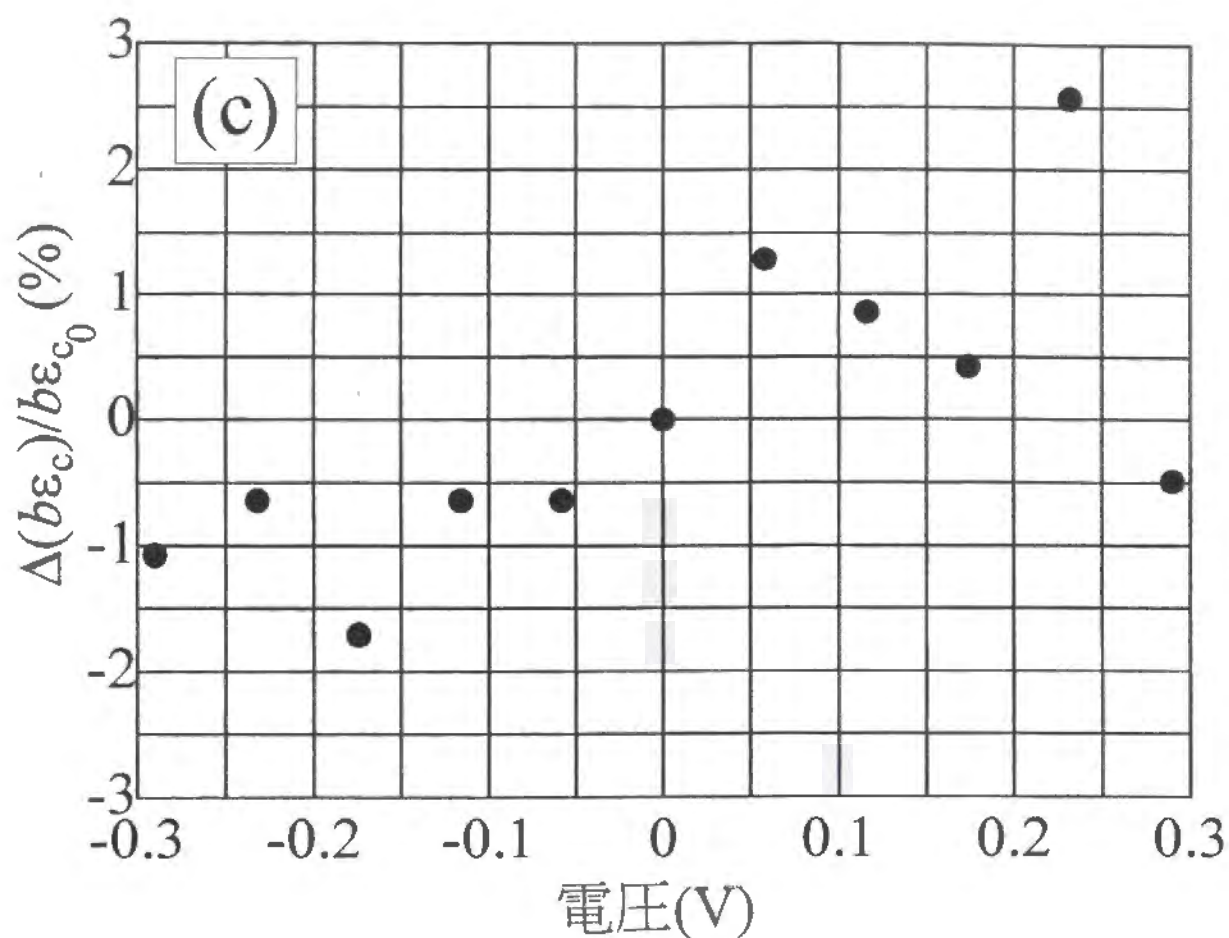


図.6.1-14 KT転移における電界効果

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
 (a),(b),(c)は、それぞれ、 T_{KT} 、
 σ_{N} 、 $b\epsilon_{\text{c}}$ のゲート電圧依存性
 である。

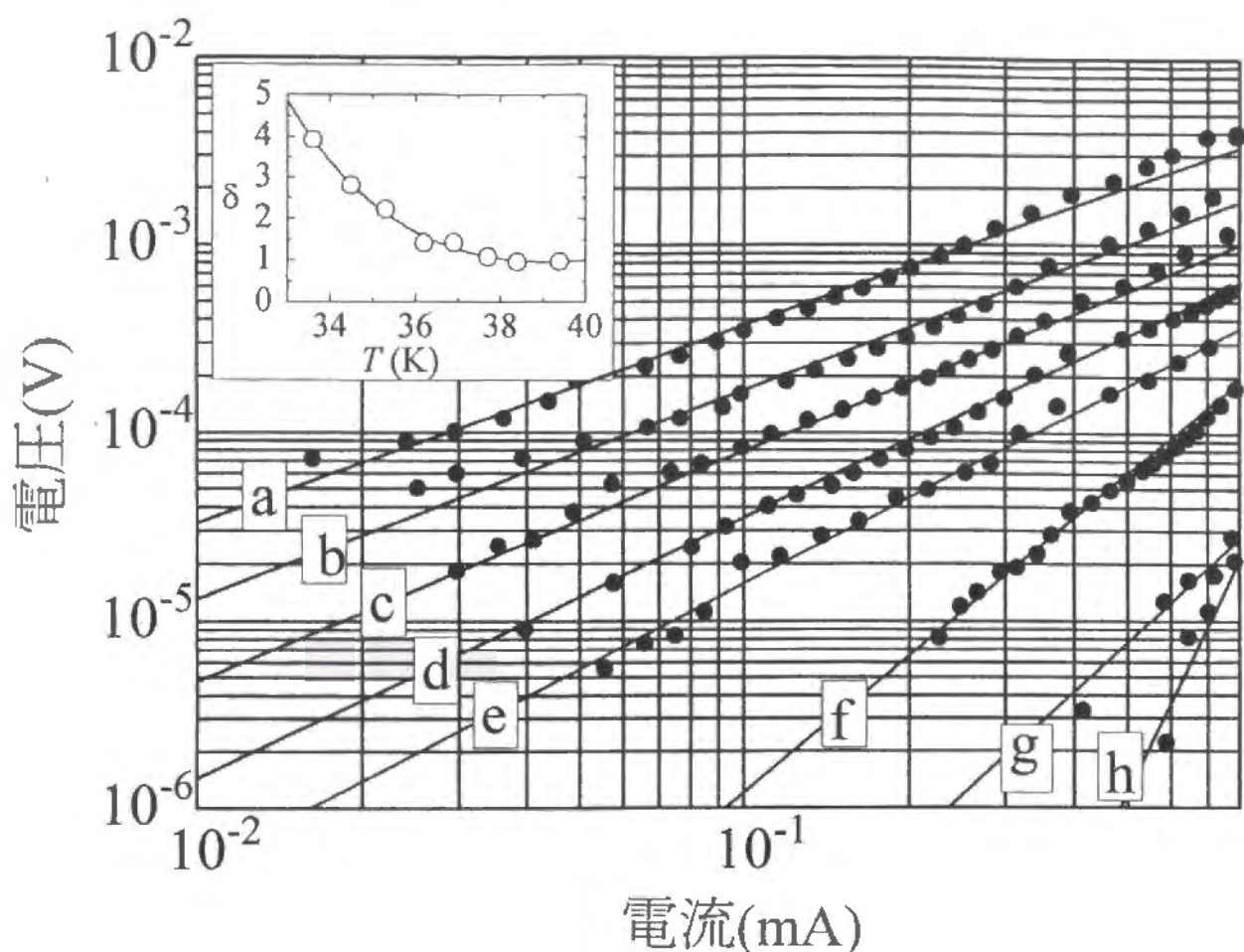


図.6.1-15 KT転移点近傍での電流電圧特性

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
 (a),(b),(c),(d),(e),(f),(g),(h)は、
 それぞれ、 $T=34.9\text{K}$, 38.4K , 37.7K ,
 36.9K , 36.2K , 35.3K , 34.5K , 33.7K で
 ある。また、ゲート電圧はかかっていない。

挿入図は電流電圧特性のログ
 プロットの傾きの温度変化

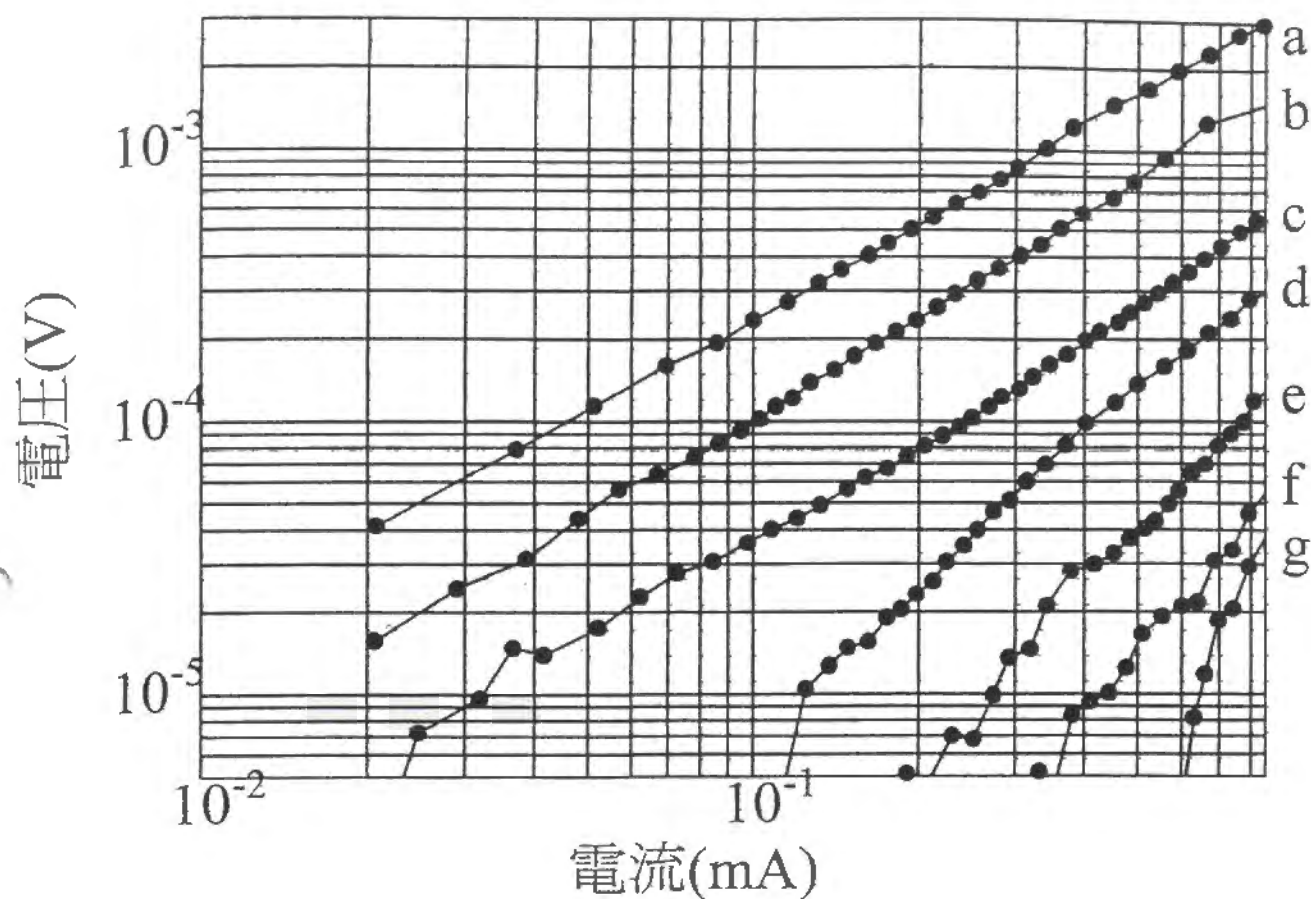


図.6.1-16 抵抗が測定できなくなる温度近傍での電流電圧特性

磁場の強さは $H=5\text{T}$ であり、
 (a),(b),(c),(d),(e),(f),(g)は、
 それぞれ、 $T=26.1\text{K}$, 24.8K , 23.4K ,
 22.6K , 21.9K , 21.1K , 16.9K である。
 ゲート電圧はかかっていない。

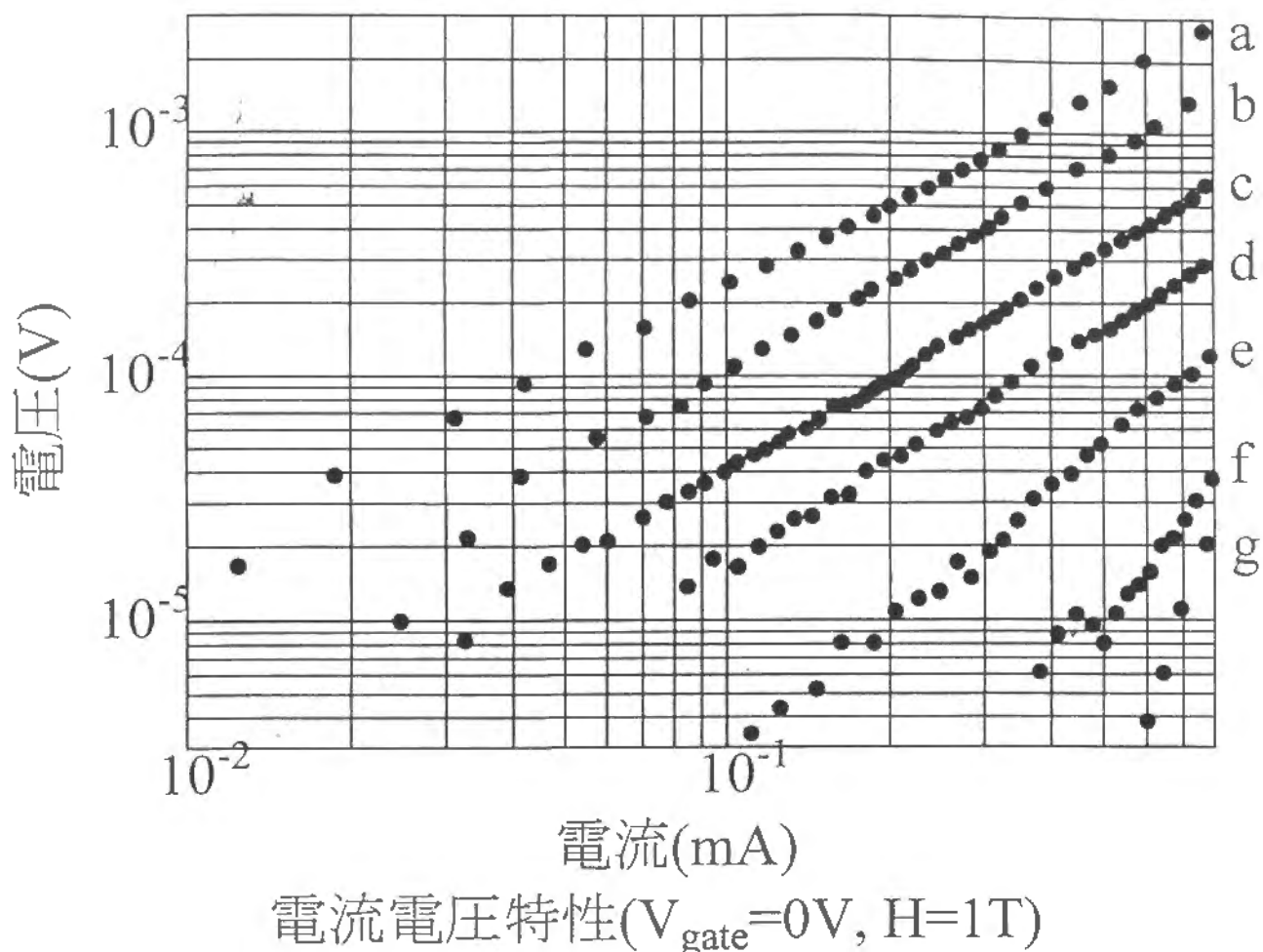


図.6.1-17 抵抗が測定できなくなる温度近傍での電流電圧特性

磁場の強さは $H=1\text{T}$ であり、
 (a),(b),(c),(d),(e),(f),(g)は、
 それぞれ、 $T=31.6\text{K}$, 30.4K , 28.8K ,
 27.7K , 26.5K , 25.2K , 23.8K であ
 る。ゲート電圧はかかっていない。

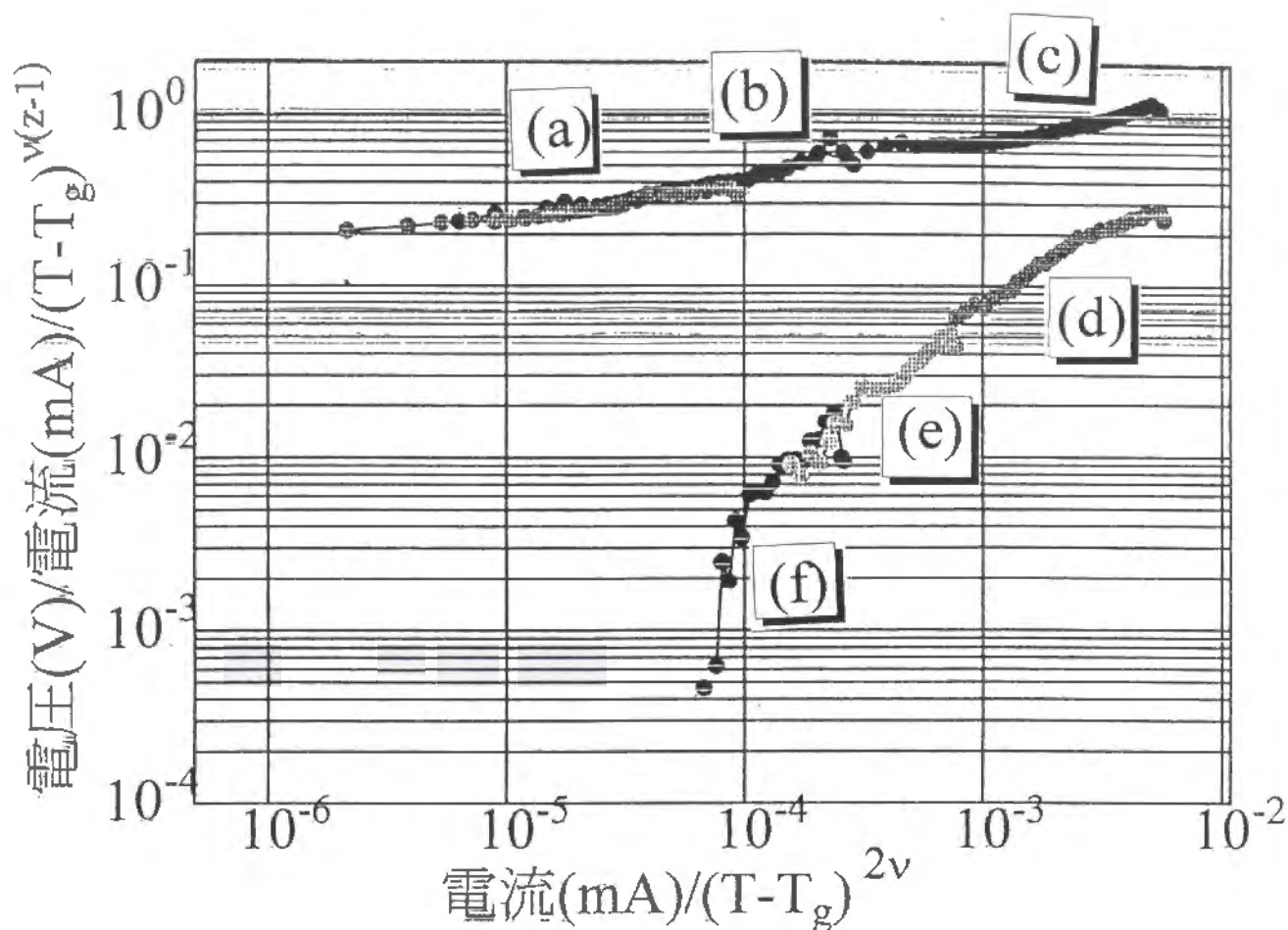


図.6.1-18 抵抗が測定できなくなる温度近傍での電流電圧特性

磁場の強さは $H=5\text{T}$ であり、
 (a),(b),(c),(d),(e),(f)は、
 それぞれ、 $T=26.1\text{K}$, 24.8K , 23.4K ,
 22.6K , 21.9K , 21.1K である。
 ゲート電圧はかかっていない。
 ここで、 $v=1.0$, $z=3.1$ である。

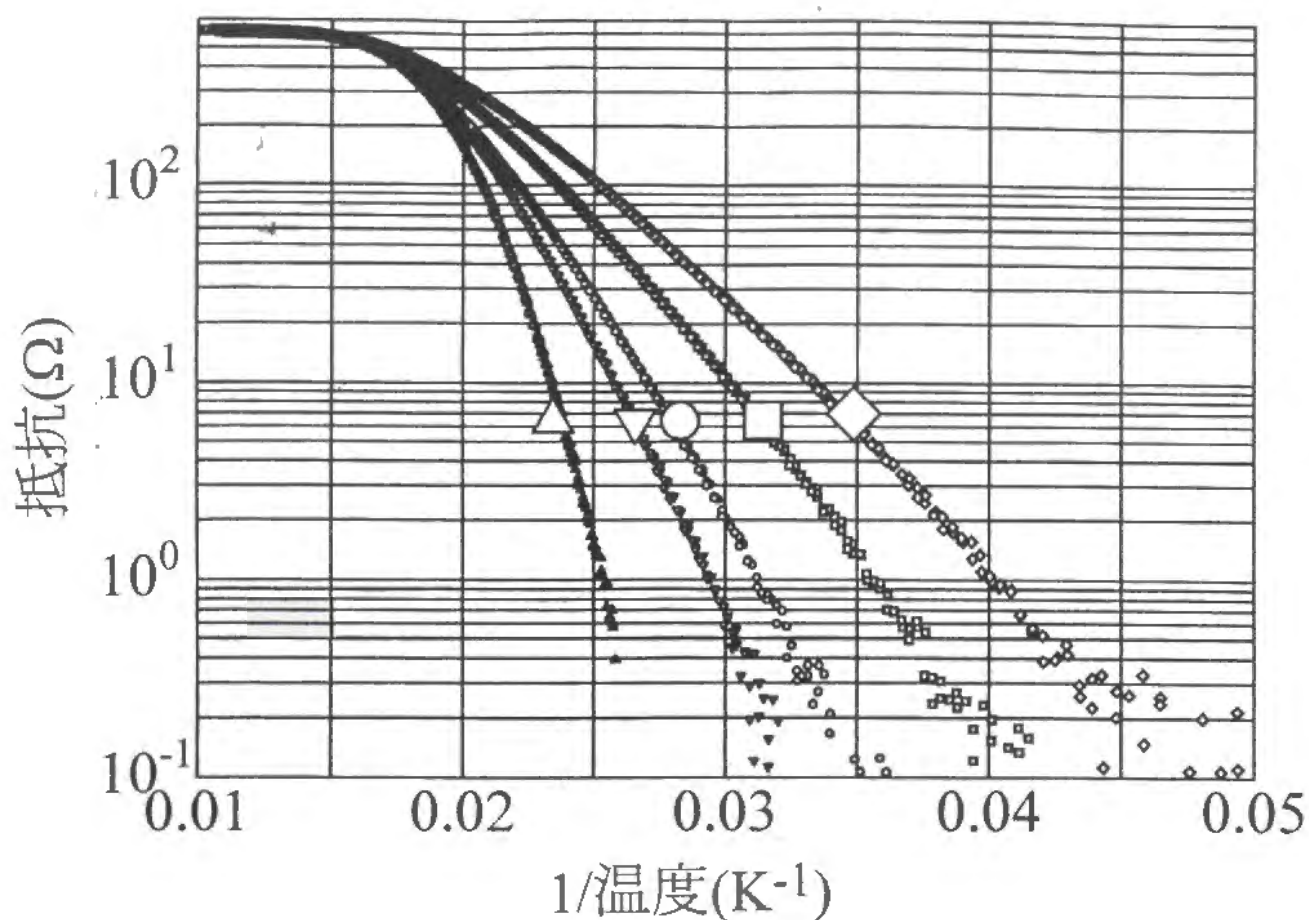


図.6.1-19 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$

$\Delta, \nabla, \circ, \square, \diamond$ は、それぞれ、 $H=0T, 0.5T, 1T, 3T, 5T$ である。

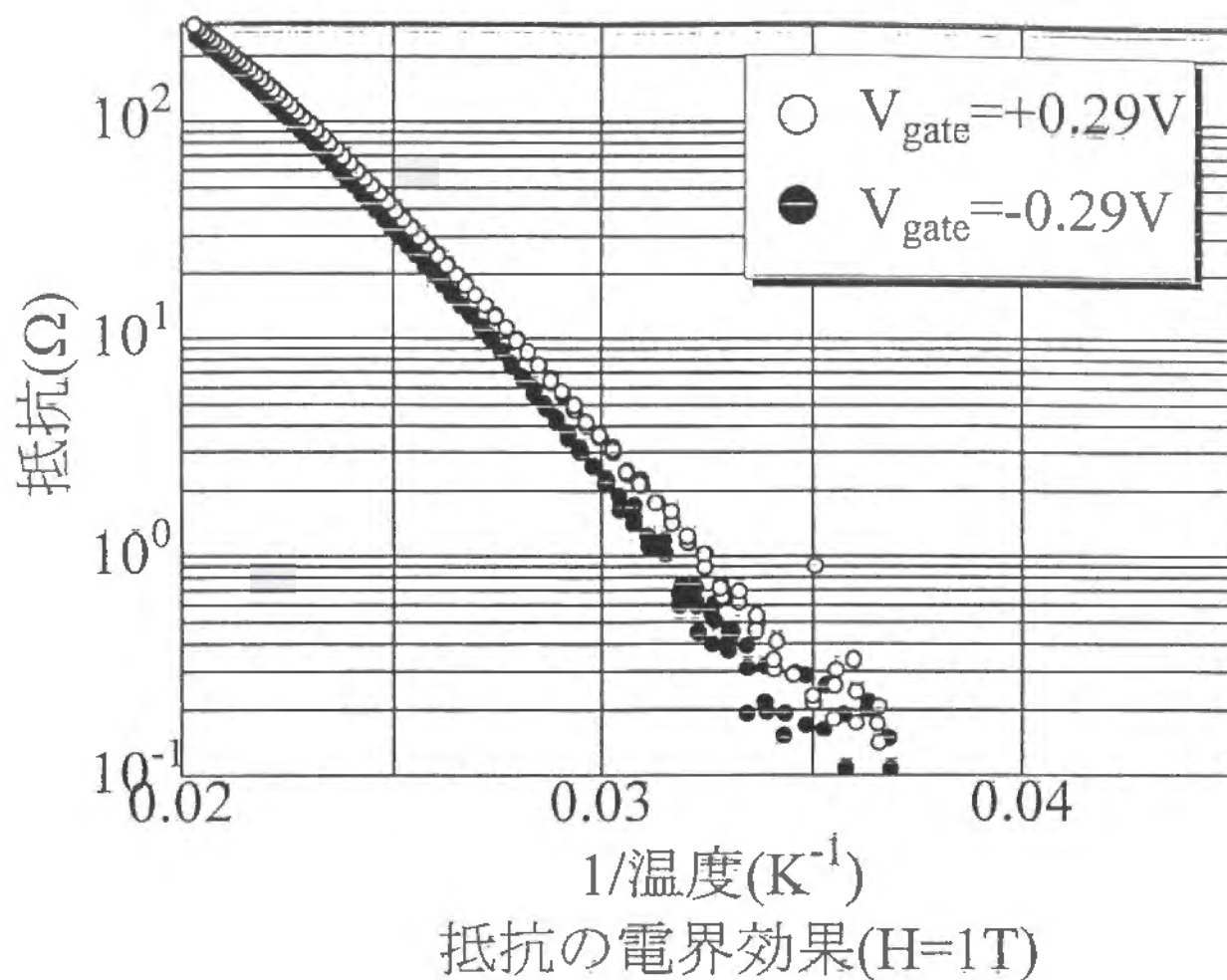


図.6.1-20 抵抗の温度変化($H=1\text{T}$)

\bullet , \bigcirc は、それぞれ、
 $V_g = -0.29\text{V}$, $+0.29\text{V}$ である。

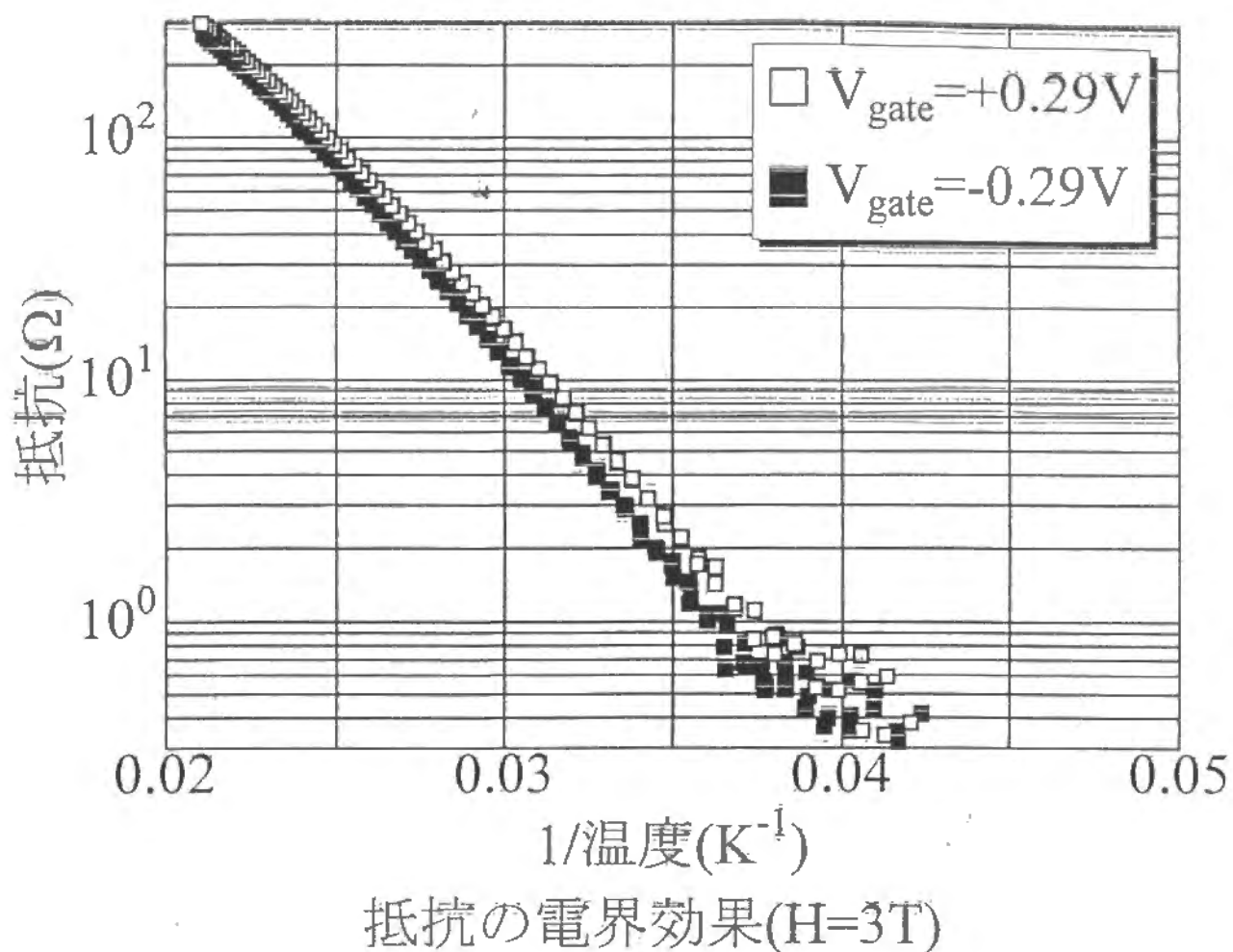


図.6.1-21 抵抗の温度変化(H=3T)

■, □は、それぞれ、
V_g=-0.29V, +0.29Vである。

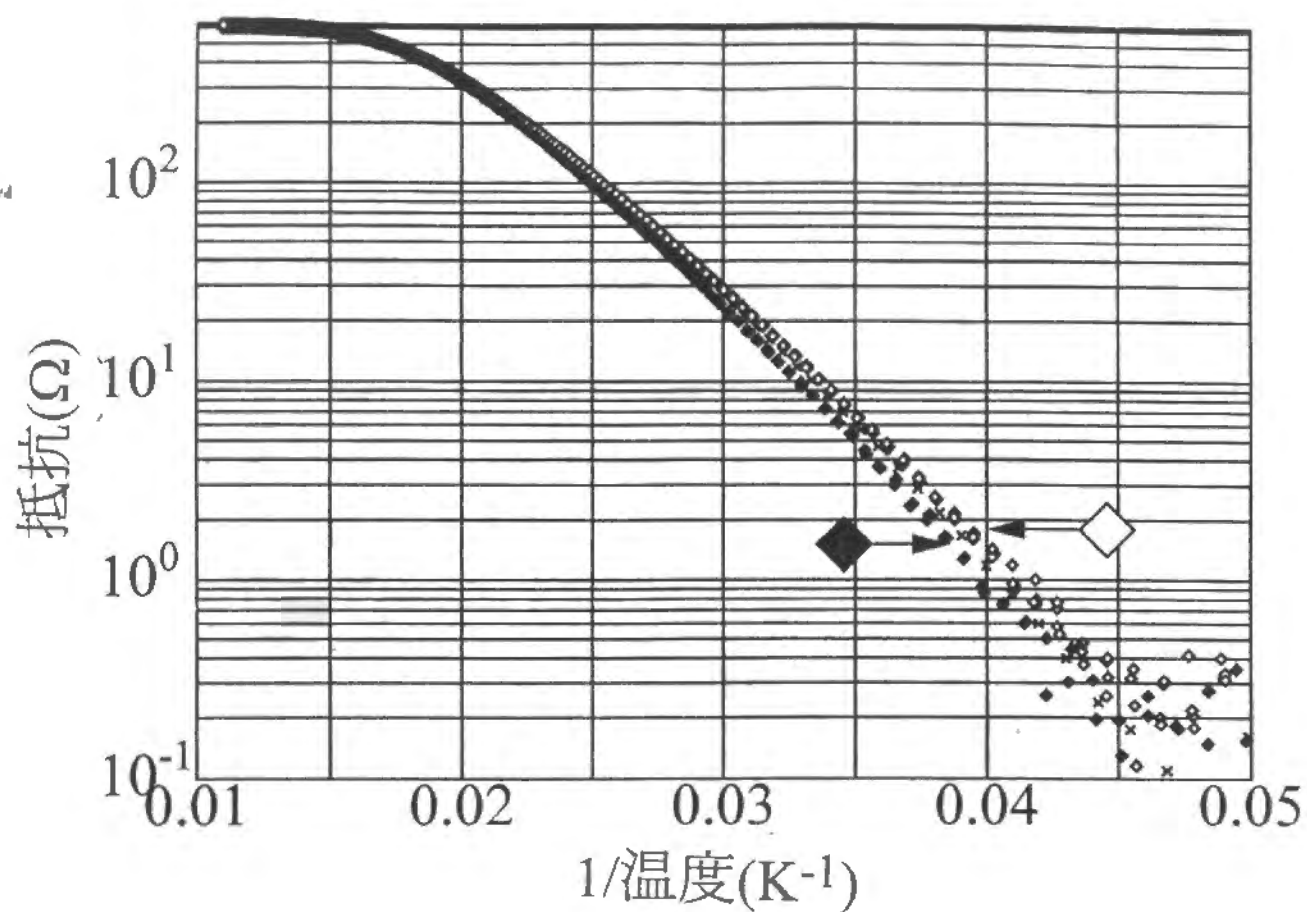


図.6.1-22 抵抗の温度変化($H=5T$)

◆, x, ◇は、それぞれ、
 $V_g = -0.29V, 0V, +0.29V$ である。

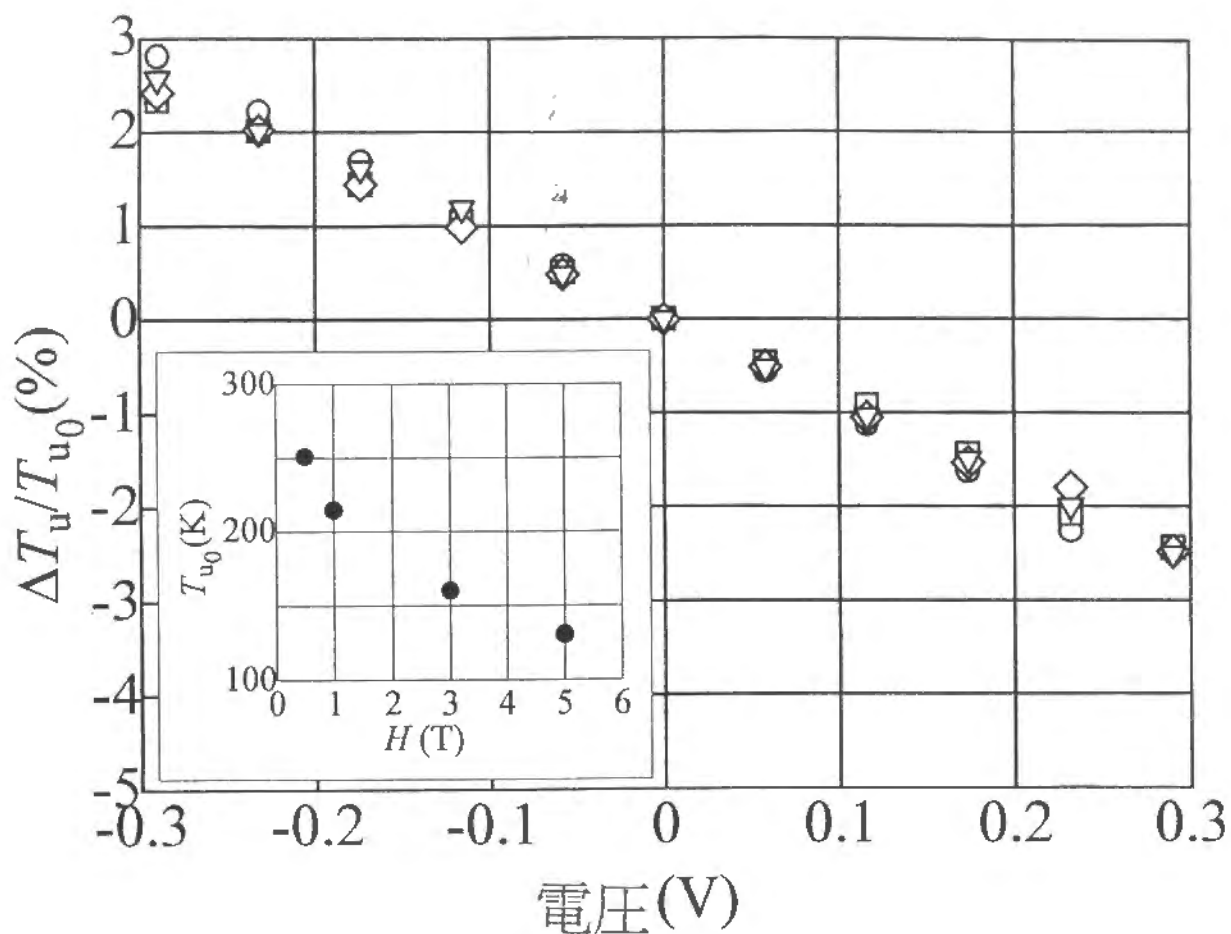


図.6.1-23 ピンニングエネルギーの
電界効果

ゲート電圧は $V_g = +0.29\text{V}$

$\nabla, \circ, \square, \diamond$ は、それぞれ、

$H = 0.5\text{T}, 1\text{T}, 3\text{T}, 5\text{T}$ である。

挿入図はゲート電圧がかかっていないときの
ピンニングエネルギーの磁場依存性

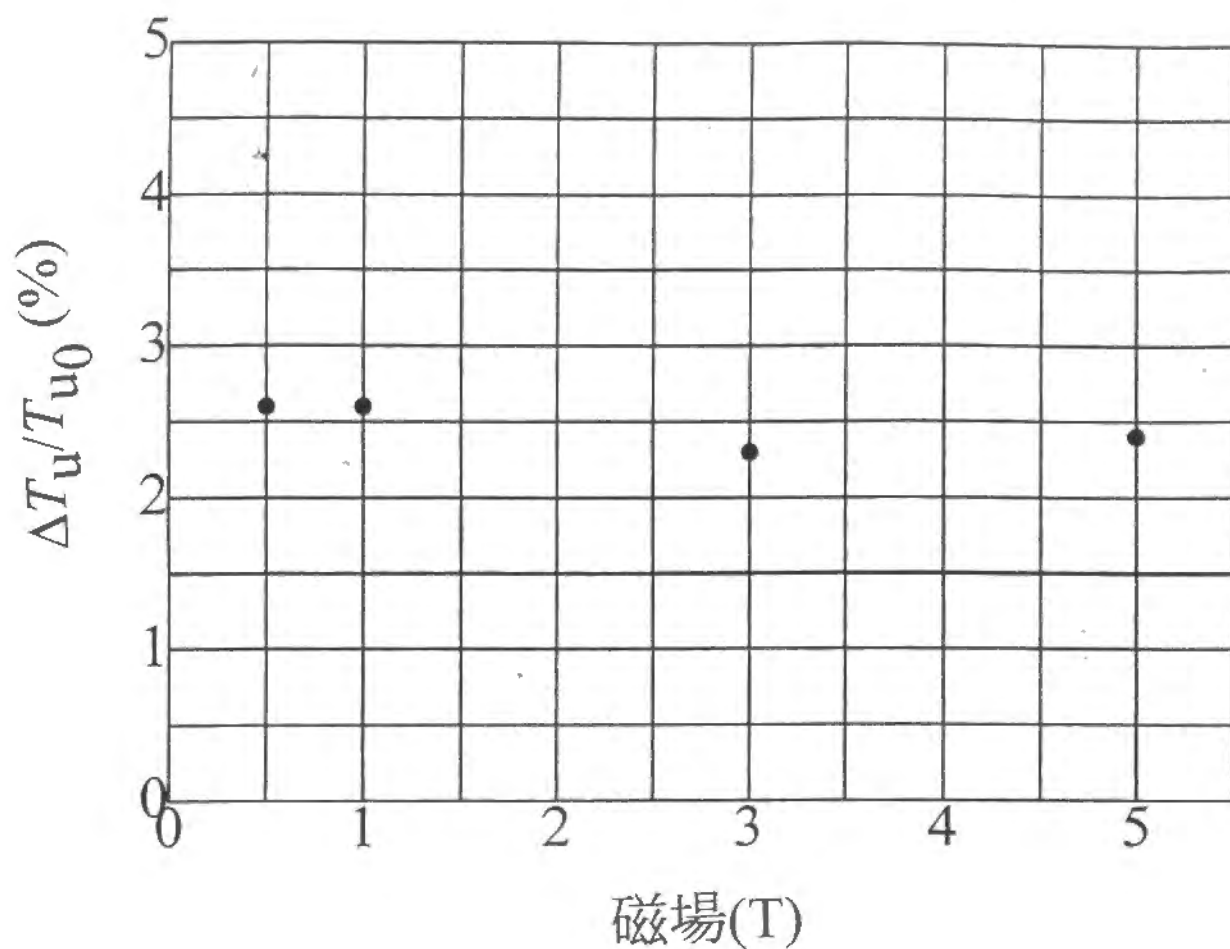
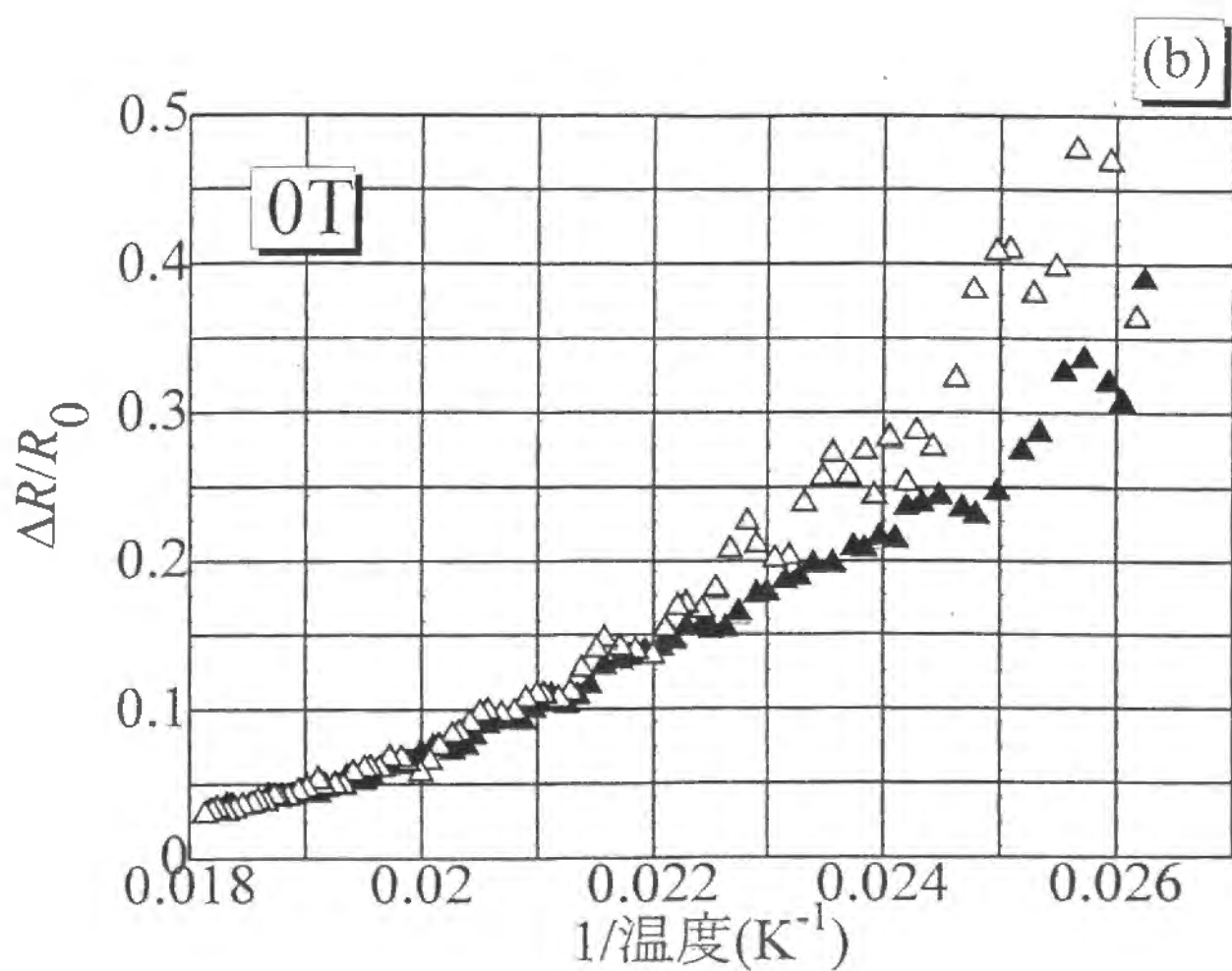
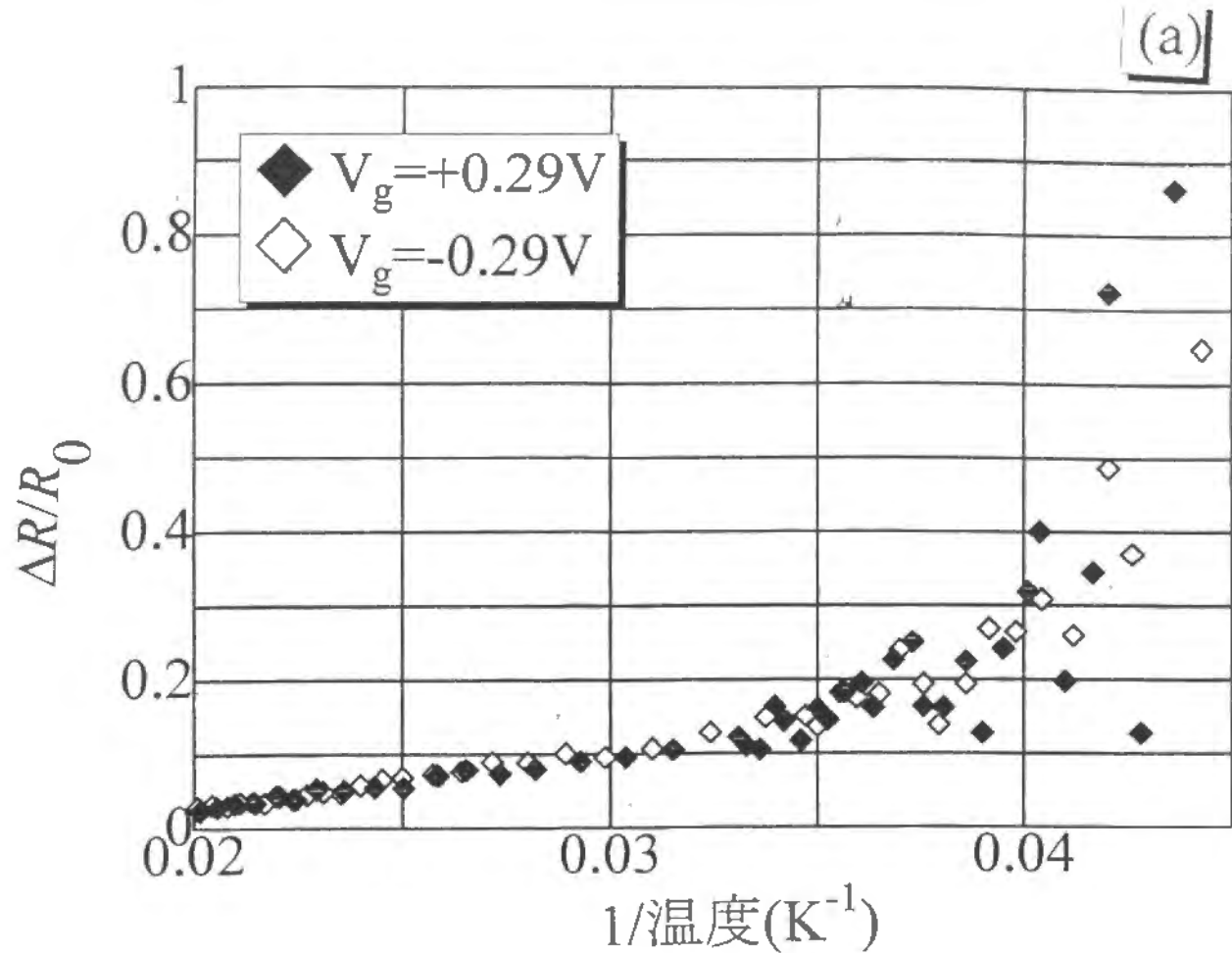


図.6.1-24 ピンニングエネルギーの
電界効果の磁場依存性

ゲート電圧は $V_g = +0.29V$



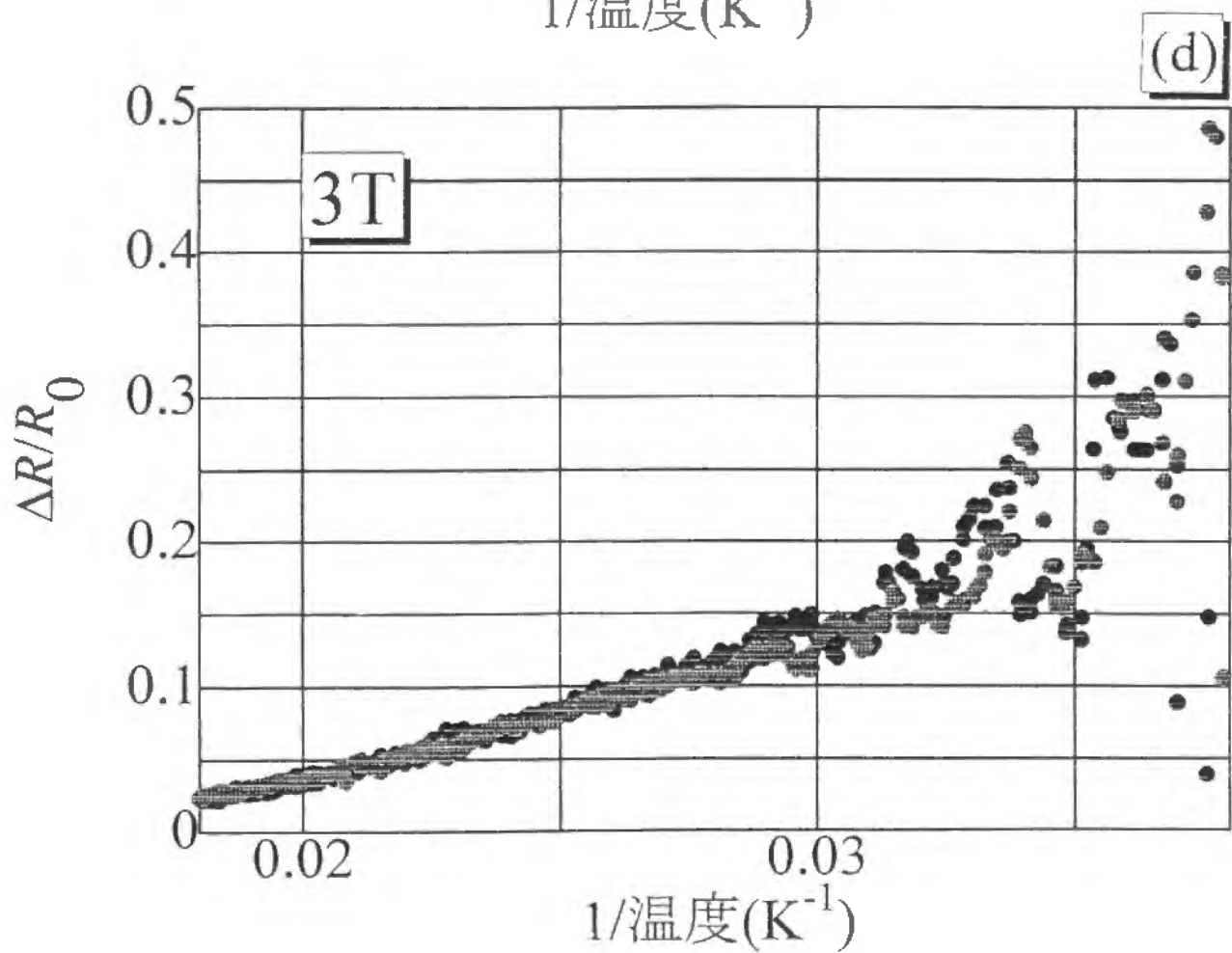
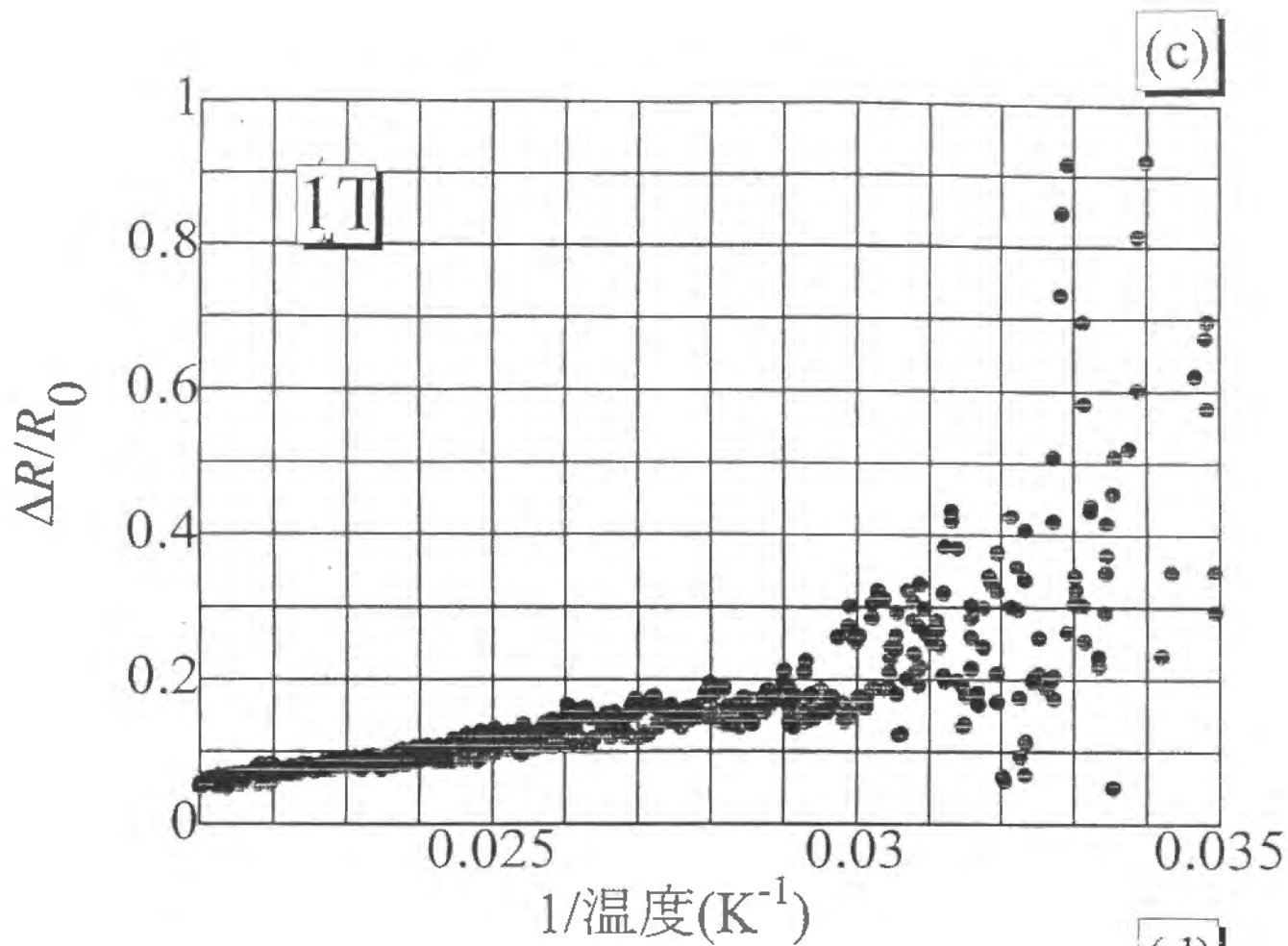


図.6.1-25 抵抗の電界効果の
温度変化

- (a) ◆, ◇はそれぞれ、 $V_g = -0.29\text{V}$,
 $+0.29\text{V}$ 。磁場は $H = 5\text{T}$ 。
- (b) ▲, △はそれぞれ、 $V_g = -0.29\text{V}$,
 $+0.29\text{V}$ 。磁場は $H = 0\text{T}$ 。
- (c) 薄い色の円印、濃い色の円印は、
それぞれ、 $V_g = -0.29\text{V}, +0.29\text{V}$ 。
磁場は $H = 1\text{T}$ 。
- (d) 薄い色の円印、濃い色の円印は、
それぞれ、 $V_g = -0.29\text{V}, +0.29\text{V}$ 。
磁場は $H = 3\text{T}$ 。

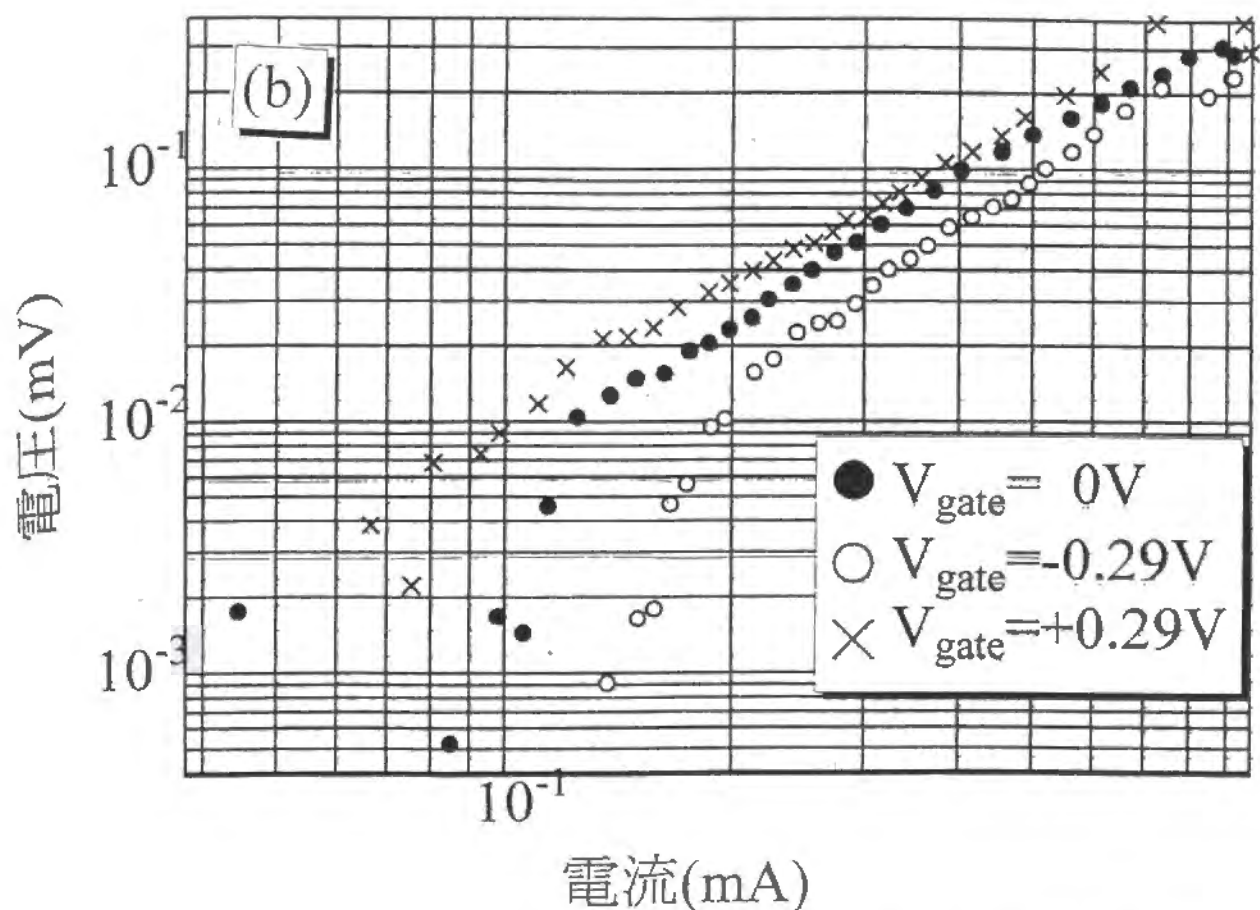
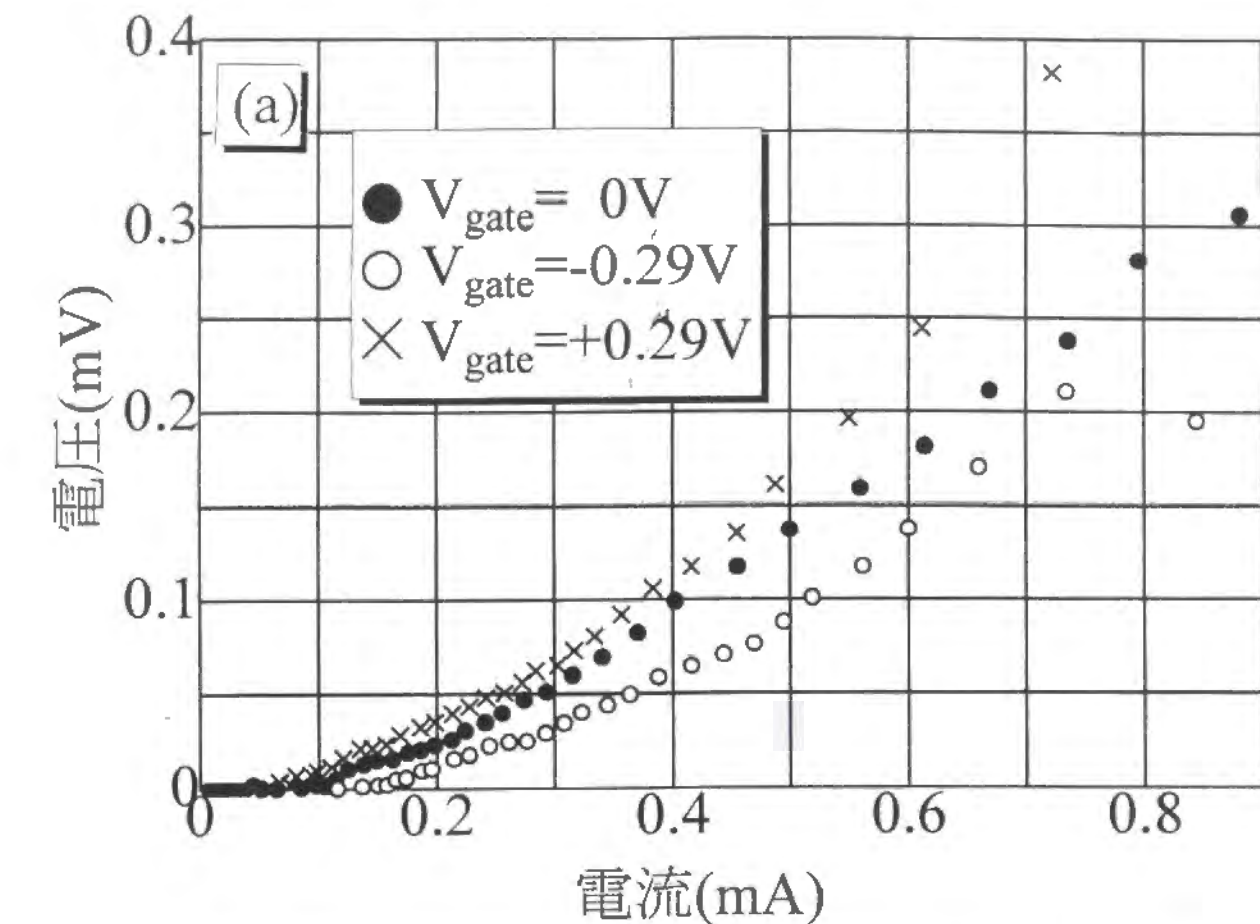
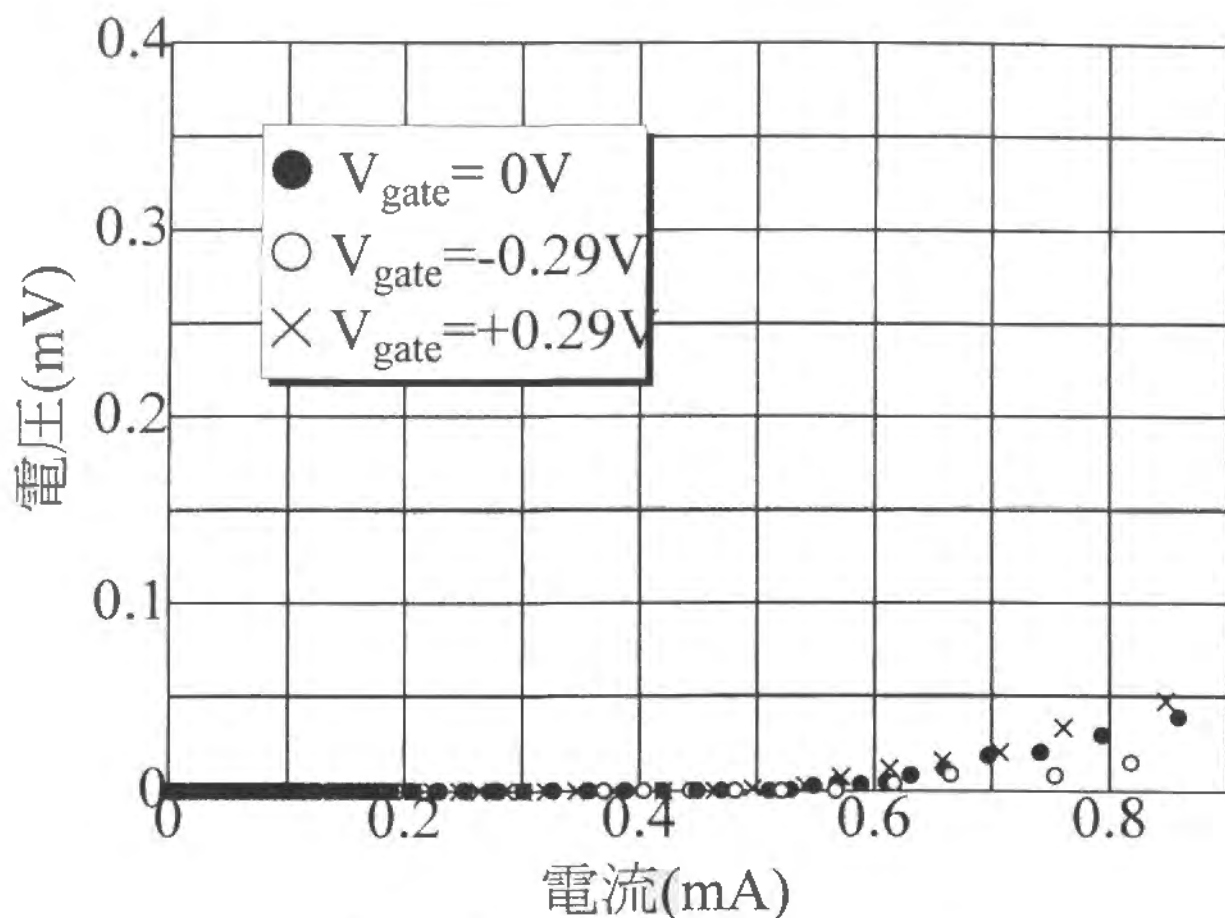


図.6.1-26 電流電圧特性の電界効果

(a),(b) $T=22.6\text{K}$ 。磁場は $H=5\text{T}$ 。

○, ●, × はそれぞれ、 $V_g = -0.29\text{V}$,
 0V , $+0.29\text{V}$ 。



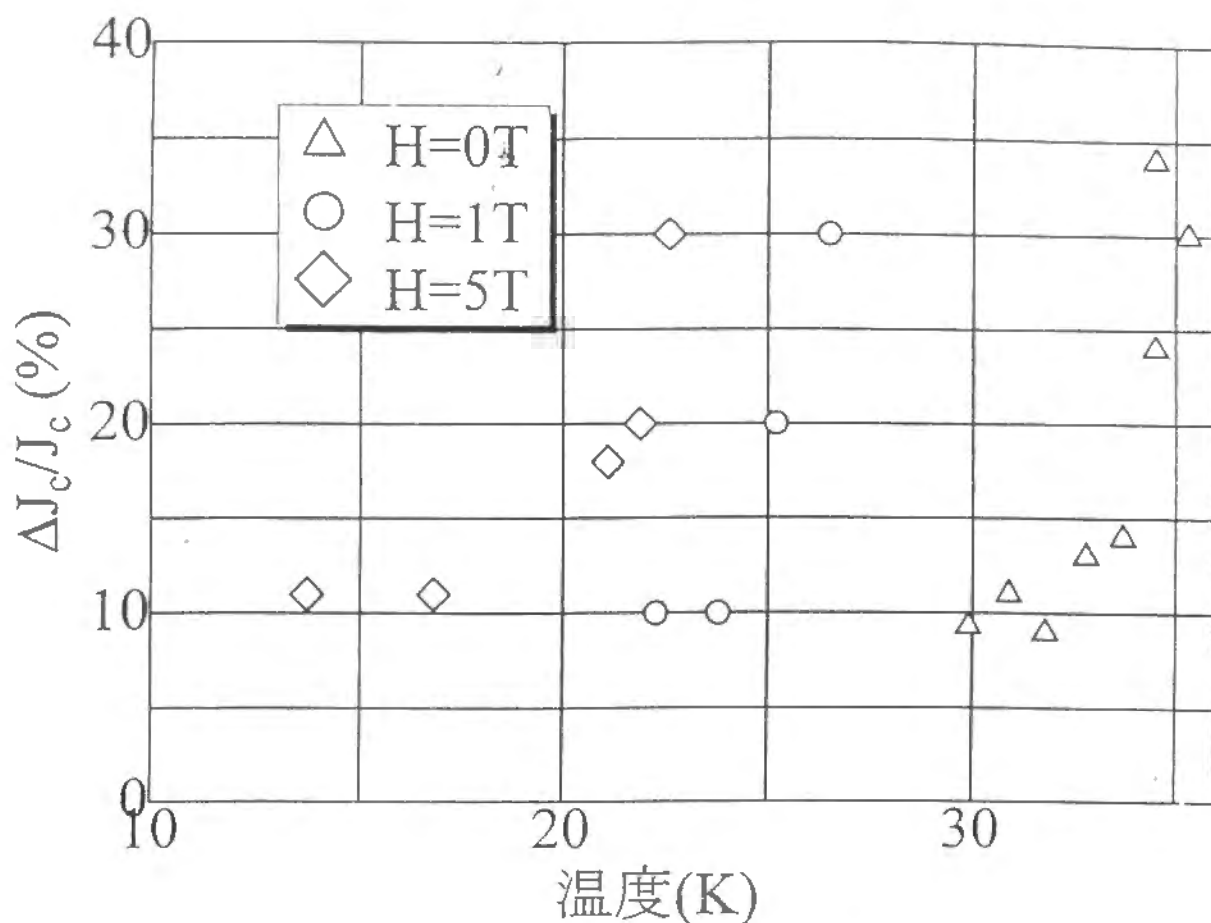
電流電圧特性の電界効果

$T=17\text{K}$, $H=5\text{T}$

図.6.1-27 電流電圧特性の電界効果

$T=17\text{K}$ 。磁場は $H=5\text{T}$ 。

○, ●, ×はそれぞれ、 $V_g = -0.29\text{V}$,
 0V , $+0.29\text{V}$ 。



J_c の電界効果の温度変化

図.6.1-28 電流電圧特性の電界効果の温度変化

ゲート電圧は $V_g=+0.29V$ 。
 $\triangle, \circ, \diamond$ はそれぞれ、 $H=0T, 1T, 5T$ 。

6.2 2層膜（試料2）

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に PrBCO を6層積み、その上に YBCO 2層膜が積層された試料である。その上には、保護膜として SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されていて、誘電体として、 SrTiO_3 が 1200\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 400\AA 蒸着されている。まず試料の特性と試料作成上の重要な点について述べた後、ゼロ磁場における KT 転移の電界効果、磁場中におけるピンニング・エネルギーの電界効果について述べる。最後に、正常状態の抵抗の電界効果について述べる。

この膜は、我々が、蒸着で作った SrTiO_3 膜としては、二番目に強い誘電体層を持っている。この膜に先立って、我々は、両面研磨基板を使って成膜した。この両面研磨基板上の成膜では、基板の温度は、モニターしている基板の温度よりも高い温度になる。というのは、通常使う片面研磨の基板とくらべて、基板ホルダーとの接触がよいため、基板の実際の温度が基板ホルダーにつけてあるモニター温度計の指示値より高くなるからである。そのため、蒸着温度は、 10°C 下げて行っただが、それでも、 YBCO は超伝導にならなかった。しかし、非常に強い誘電体を作成することが出来て、 4.2K では、 0.7V のゲート電圧でさえリーク電流は、 $0.01\mu\text{A}$ であった。ここで、我々は、 YBCO が超伝導にならなかったのは、両面研磨基板を使ったために温度が高くなるが、それが、我々の考えた以上に高温になったためであると考えて、このゲート電圧耐性の強い誘電体が成膜出来た原因も、誘電体の蒸着を高い温度で行ったためであると考えた。そこで、我々は、誘電体の蒸着の際の基板温度のモニター温度計の指示値を、 695°C に上げて行っただ。しかし、これ以後も最高 715°C までの高温で誘電体を成膜したが、必ずしも、ゲート電圧耐性は強くなく、関連性ははっきりとはしない。

また、 YBCO の成膜中は、酸素の吹きつけ管を四端子測定用の足の方向から吹きつけて、つまり、図.3-1の平面図において下側から吹きつけて蒸着した。ただし、誘電体の蒸着中は、今まで通りの方向、図.3-1でいうと、右の方向からの酸素の吹き付けを行っただ。この理由は、 YBCO 成膜中に、右から酸素を吹きつけて成膜すると、吹きつけ管が近すぎる場合は、吹き出し口に近い方になる四端子測定用の足である図.3-1の平面図での一番右側の足の抵抗が高くなり、遠すぎる場合は、一番遠い左側の足の抵抗が高くなってしまっただ、そ

の位置はかなり微妙であり、不均一な膜のできる可能性が高いためである。また、この膜の成膜の直前に RHEED 振動の測定を行い、PrBCO と YBCO の 1 層の厚さとして、振動測定開始当初は、膜厚計の読みで、 20\AA から 21\AA 、YBCO が厚くなったあとで、 23\AA という値を得ていたのであるが、ここでは、2 ユニット・セル (UC) という超薄膜を作る場合であり、YBCO の蒸着は、1UC あたり膜厚計の読みとしては 21\AA で蒸着した。蒸着温度は、 $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。また、マスクは、3 章で述べた大きいパターンのマスクである。しかし、この薄膜は、図.3-1 のマスクパターンでいうと、一番左の四端子測定用の足が、非常に高い抵抗になり、 77K で $280\text{k}\Omega$ 、 4.2K で、 $2.8\text{M}\Omega$ という値であったため、一度、測定をやめて、室温に取り出して、次の試料を作った。しかし、誘電体が弱かったため、もう一度、この節で述べる薄膜をクライオスタットに入れて冷やして測定した。一度、室温に戻したことにより、超伝導転移温度は、 5K 下がってしまった。ここで述べるのは、この、超伝導転移温度が下がってしまった試料である。

4 端子測定用の足の抵抗は、既に述べた一本を除いては、 77K で $15\text{k}\Omega$ 、 4.2K で 100Ω であり、温度が下がるにつれて、減少していった。 4.2K においても、有限の抵抗が存在するが、更に冷やせば、ゼロ抵抗の超伝導状態になるであろう。また、四端子測定における電流端子の抵抗が高いため、バラスト抵抗で定電流を得ている我々の測定では、定電流性が悪くなるため、その分の電流誤差は補正した。しかし、電流電圧特性の測定においては、大きな電流をながすことのできる電源がなかったことと、大電流下では、上記高抵抗の四端子測定用の足からの発熱が大きくなってしまって、試料の温度が温度計の指示値と違う値になってしまうことから、断念した。また、上記高抵抗の足を電圧測定端子として使う方法も試したが、電流経路の対称性が悪くなることと、電圧測定系がハイ・インピーダンスとなり、ノイズが多くなったのでこの論文では述べない。

抵抗の測定は、 $0.5\mu\text{A}$ の電流でおこなった。ゲート電圧がかかっていないときの抵抗の温度変化を、図.6.2-1 に示す。(a) には、高温まで含めた、ゼロ磁場での抵抗の温度変化を示した。 150K 以上では、PrBCO の抵抗が交じり温度が下がると増加傾向にあるが、十分に低温になると YBCO の抵抗が低くなって、測定される抵抗の成分が YBCO ばかりになる。そうすると、抵抗は、温度とともに減少するようになり、 80K あたりから、超伝導転

移のために急に減少していくようになる。(b)には、磁場中での抵抗の温度変化を低温部について示しているが、磁場中で転移がゆるやかになっているのがわかる。しかし、この試料では、磁場による抵抗の変化は、かなり、抵抗が小さくなったところでだけあらわれた。ここに示した抵抗の磁場は、0T、1T、3Tである。ゼロ磁場でのゼロ抵抗の温度は、30Kより少し下回りであり、前節の試料より超伝導転移温度は低い。

次に、誘電体の電流電圧特性を、図.6.2-2に示す。測定温度は、4.2Kである。このデータはゼロ磁場でのものである。この副節のはじめで述べたが、ゲート電圧耐性は強い。また、誘電体の室温での抵抗は、248k Ω であり、この値も大きい。

Kosterlitz-Thouless 転移 さて、ゼロ磁場での抵抗の温度変化をKT転移で解析しよう。前節と同じように、式(59)で、フィットしKT転移の転移温度を求める。このKT転移の転移温度を使って、KTのスケーリング・プロットをしてみよう。つまり、縦軸は抵抗の対数を取り、横軸に $1/\sqrt{\varepsilon_{KT}}$ をとってプロットする。これを、図.6.2-3に示す。このスケールの取り方をして抵抗の温度変化をプロットすると、KT転移の式に従っている場合は、直線になる。グラフを見ると、低温側ではかなり直線にのっていることがわかる。ここには、ゲート電圧が、それぞれ、-0.52V、0V、+0.52Vのデータをプロットしたのであるが、それぞれ、独立に式(59)でフィットして、もとめたKT転移の温度を使っている。その値は、ゲート電圧-0.52V、0V、+0.52Vにたいして、それぞれ、25.9K、25.0K、24.0Kである。ここで求めたKT転移の転移温度を用いて、グラフが直線になるということは、ゲート電圧をかけたときの抵抗の温度変化も、KT転移温度の違うKT転移の抵抗の式に乗ることを示している。つまり、電界効果によって、KT転移の転移温度が変化したのである。KT転移の温度変化の方向は、負のゲート電圧では、KT転移の転移温度は上昇し、正のゲート電圧では、KT転移の転移温度は下がっている。ゲート電圧 $\pm 0.52V$ に対するKT転移の温度の電界効果による変化率の絶対値を算出すると、

$$\frac{\Delta T_{KT}}{T_{KT_0}} = 3.8\% \quad (66)$$

である。この値は、後で示す正常状態の抵抗の電界効果とほぼ等しい。

フラックス・クリープ 電界効果によるピンニング・エネルギーの変化を求めてみよう。式(61)で、抵抗の温度変化をフィットして求める。まず、各磁場における、抵抗の温度変化をアーレニウス型プロットする。つまり、縦軸を対数スケールの抵抗でプロットし、横軸を温度の逆数でプロットするのである。図.6.2-4に磁場の強さ、1Tのデーターを、ゲート電圧の大きさ-0.52V、0V、+0.52Vで示す。(a)が負のゲート電圧でのデーターであり、(c)が正のゲート電圧でのデーターである。また、(b)は、ゲート電圧がかかっていないときのデーターである。このグラフの低温側での直線の傾きがもとめる T_0 である。この値を最小2乗法によって求めると、ゲート電圧-0.52V、+0.52Vに対して、ピンニング・エネルギー T_0 はそれぞれ、305K、285Kである。また、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネルギーは、297Kである。負のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは大きくなり、正のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは小さくなっている。

図.6.2-5に磁場の強さ、3Tのデーターを、ゲート電圧の大きさ-0.52V、+0.52Vで示す。薄い色の円が負のゲート電圧でのデーターであり、黒い色の円が正のゲート電圧でのデーターである。このグラフの低温側での直線の傾きがもとめる T_0 である。この値を最小2乗法によって求めると、ゲート電圧-0.52V、+0.52Vに対して、ピンニング・エネルギー T_0 はそれぞれ、246K、230Kである。また、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネルギーは、238Kである。負のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは大きくなり、正のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは小さくなっている。

他の磁場も同様に解析すると、ピンニング・エネルギーの電界効果による変化の変化率は、磁場によってはほとんど変わらないことがわかる。ここまでの解析により、ピンニング・エネルギーの電界効果による変化の絶対値は、ゲート電圧 $\pm 0.52V$ に対して平均値をとって、

$$\frac{\Delta T_u}{T_{u0}} = 3.9\%, 3.3\%, 3.7\%, 3.3\%, 3.5\%, 3.5\% \quad (H = 0.5T, 1T, 2T, 3T, 4T, 5T) \quad (67)$$

となる。この値は、後で示す正常状態の抵抗の電界効果とほぼ等しい。

電界効果と相転移 いま、磁場中の抵抗の温度変化を有限温度では相転移を伴わないフラグス・クリープ・モデルで、ゼロ磁場での抵抗の温度変化を相転移点を持つKT転移

で、それぞれ、解析したのであるが、抵抗の電界効果の温度変化をプロットし直して見ることによって、このことを議論してみる。図.6.2-6 に抵抗の電界効果の温度変化を温度軸を温度の逆数にしてプロットしたグラフを示す。温度の逆数でプロットする事により低温側を拡大して、相転移と関係の大きい部分を詳細に見ることが出来るためである。また、抵抗の電界効果については、絶対値をとってある。ゲート電圧-0.52V と+0.52V のデータを使ってある。(a) には磁場の強さ、0T のデータを示す。このグラフでは、正負2つのゲート電圧のデータは一致せず、また、直線ではない。これは、抵抗の温度変化が、ゼロ磁場では、式(61)に従わないことを反映して、直線にはなっていないのである。ここで、この曲線が2本に分かれる理由は、電界効果により相転移の温度が変わるためである。(b) には磁場の強さ、3T のデータを示す。このグラフでは、温度変化はデータの値が小さくなってばらつくまで直線であり、正負2つのゲート電圧で、線は一致している。これは、磁場中において、抵抗の温度変化が、熱活性型の式(61)に従うこととコンシステントである。

次に、抵抗の電界効果の温度変化をみてみよう。図.6.2-7 に、抵抗の電界効果による変化を、ゲート電圧がかかっていないときの抵抗で規格化した量 $\Delta R/R_0$ の絶対値を温度についてプロットした。この図では、ゲート電圧がそれぞれ、-0.52V、+0.52V のときの抵抗の変化から求めた量の絶対値を、それぞれ、黒い印と白い印で、プロットした。具体的には、値が負である負のゲート電圧のデータについて、-1をかけてあるのである。磁場の強さについては、0T をプロットした。高温では、抵抗がある程度減少したところまで、この量はほとんど変化していないが、低温側で増大している。また、先に述べたように、ここでも、低温で、2つの曲線はスプリットしている。これは、ゼロ磁場で、KT 転移の転移温度が電界効果によって変わるためである。

$\Delta R/R_0$ が一定値を取る領域であるが、ここでは、抵抗の電界効果による変化は、正常状態での抵抗の変化率と等しいのである。一定値より、正常状態における抵抗の変化率は、4.2%であることがわかる。

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 4.2\% \quad (68)$$

正常状態の抵抗の電界効果と、先に述べた KT 転移の転移温度の電界効果とピンニング・

エネルギーの電界効果とは、大きさがほぼ等しい。

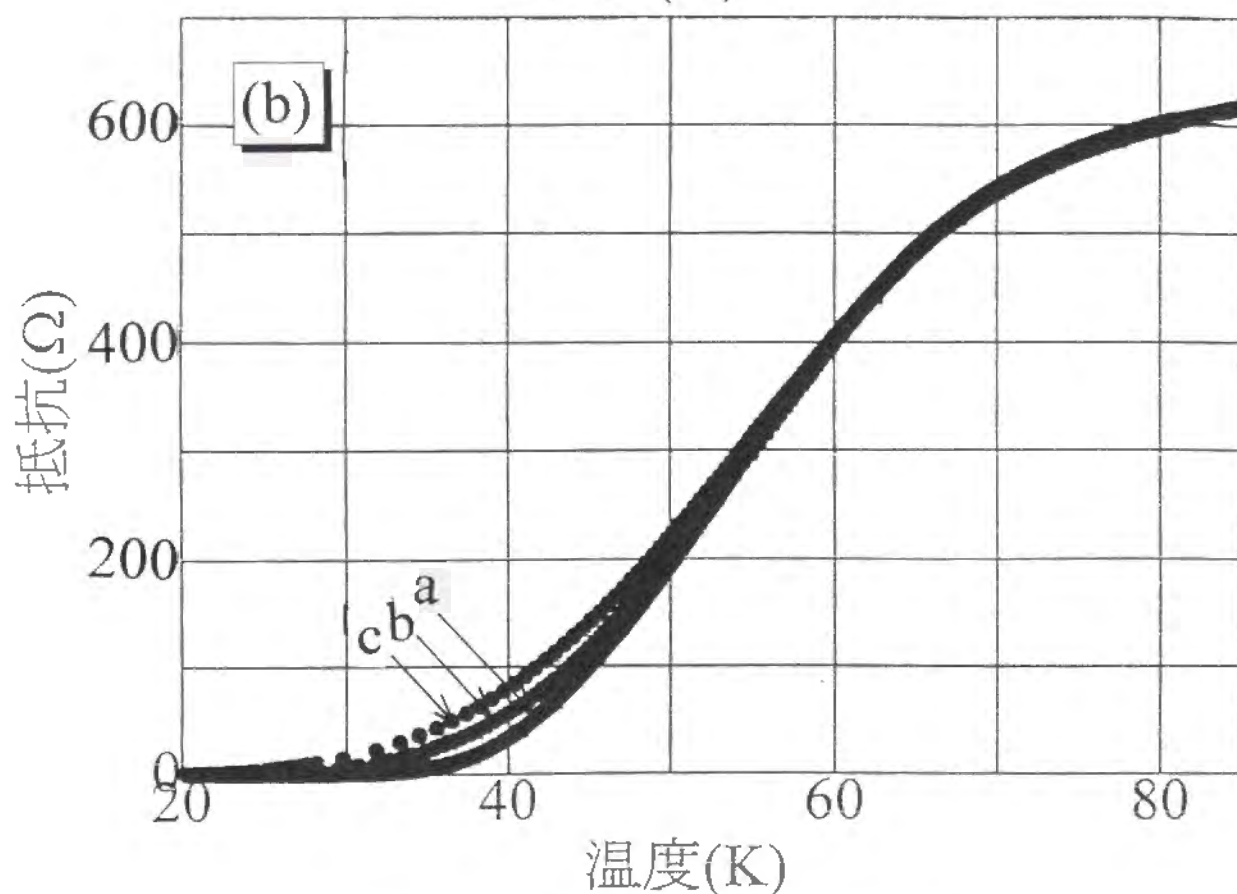
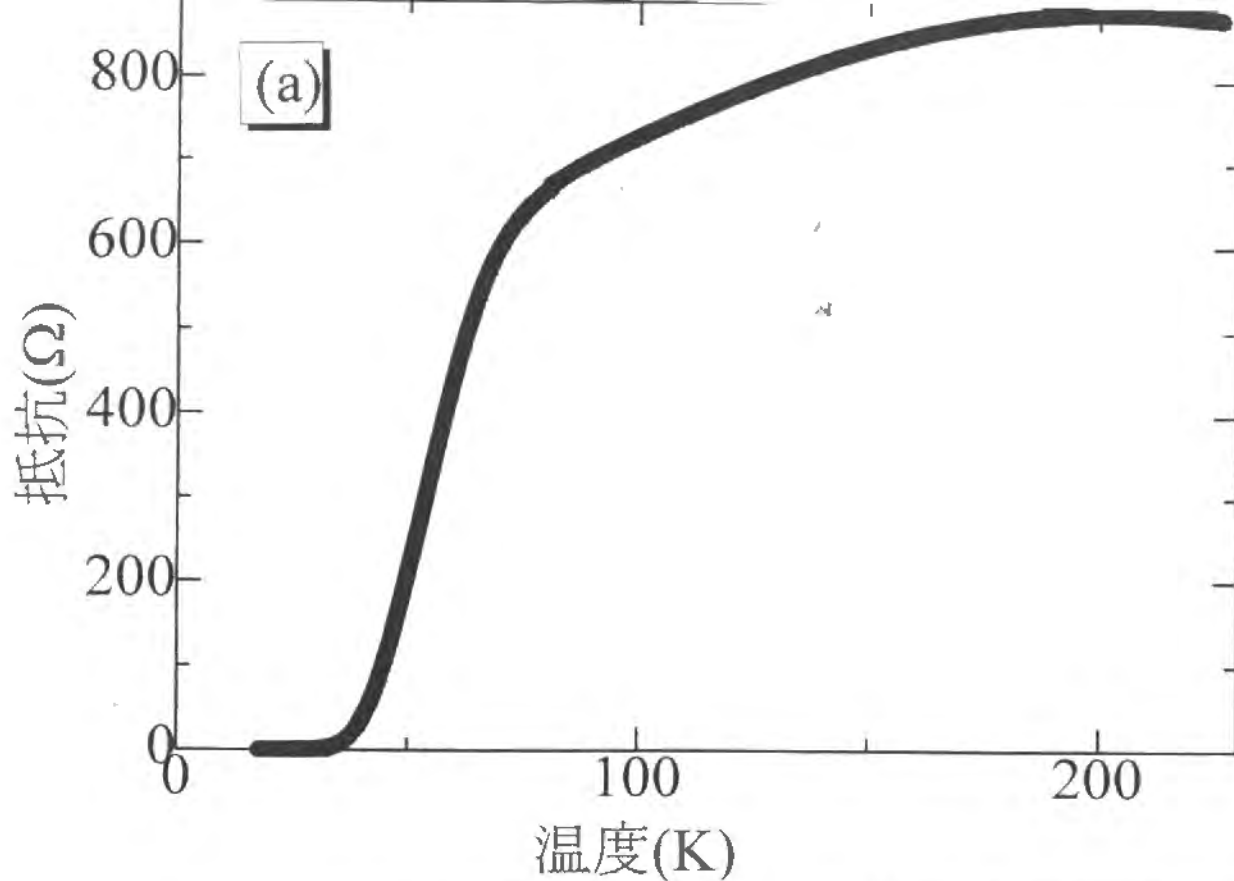


図.6.2-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$

(a) $H=0T$ 。

(b) a, b, cは、それぞれ、
 $H=0T, 1T, 3T$ である。

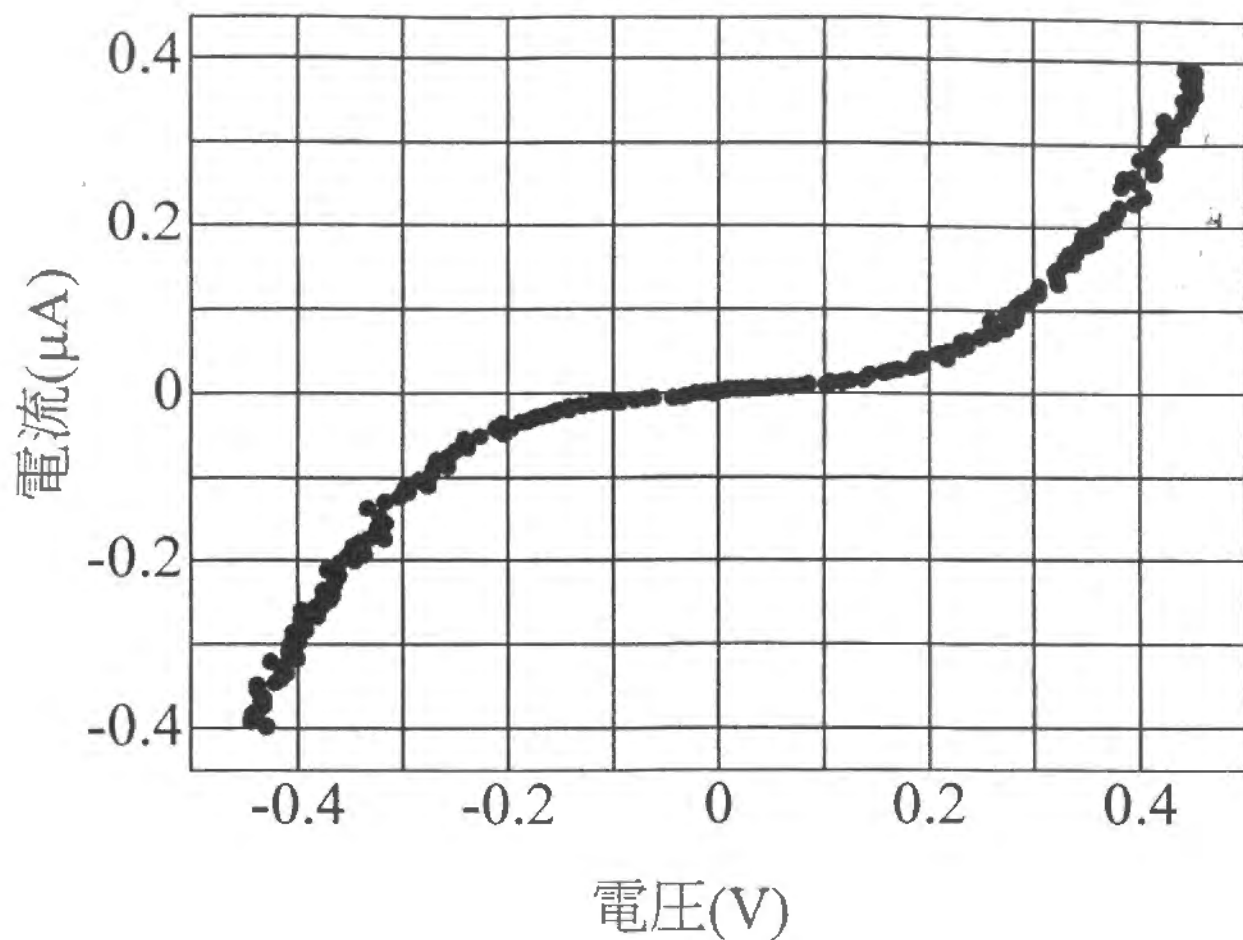


図.6.2-2 誘電体の電流電圧特性
測定温度は、 $T=4.2\text{K}$ であり、磁場は
かかっていない。

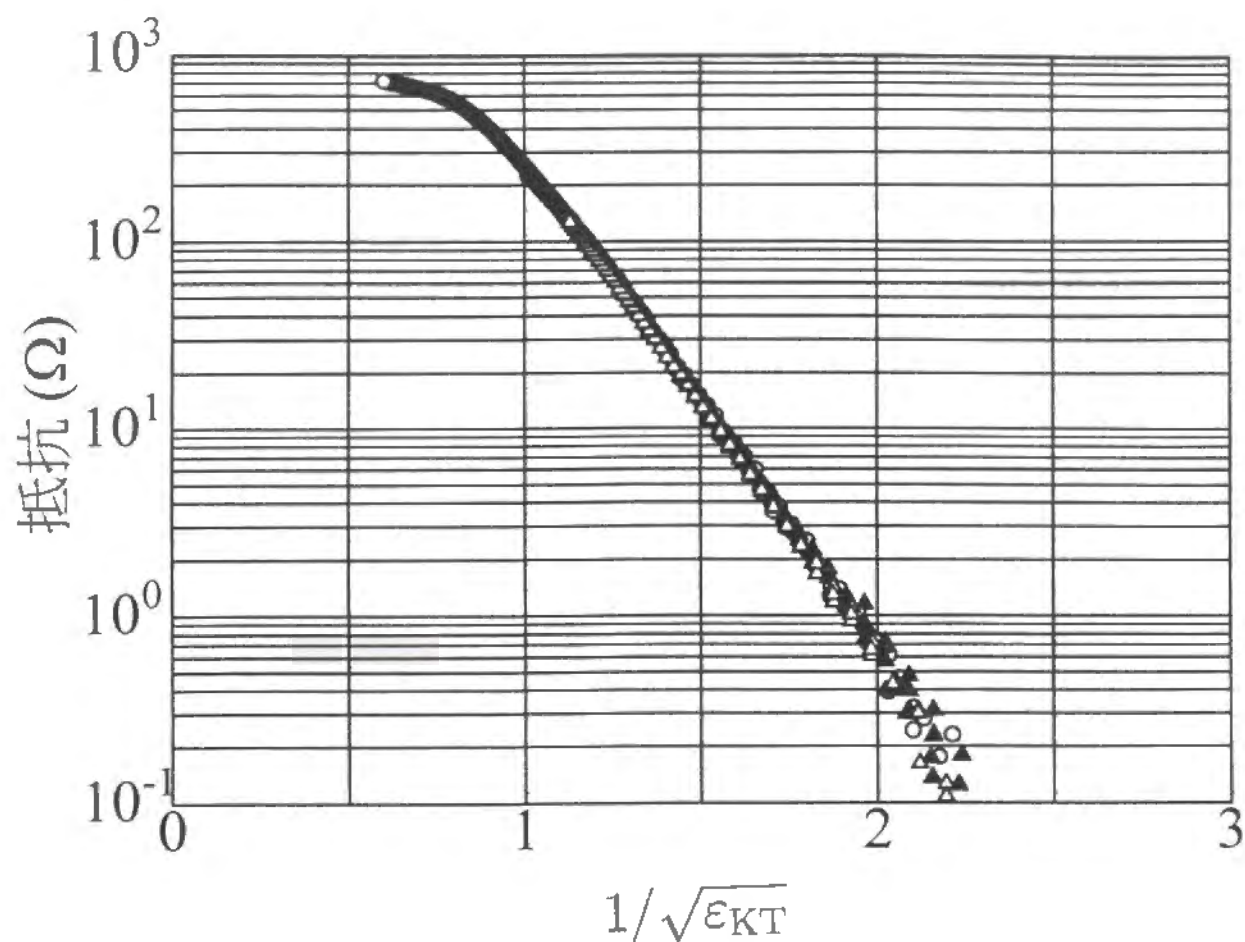


図.6.2-3 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
 ▲, ○, △ は、それぞれ、ゲート電圧が
 $V_g = -0.52\text{V}, 0\text{V}, +0.52\text{V}$ である。

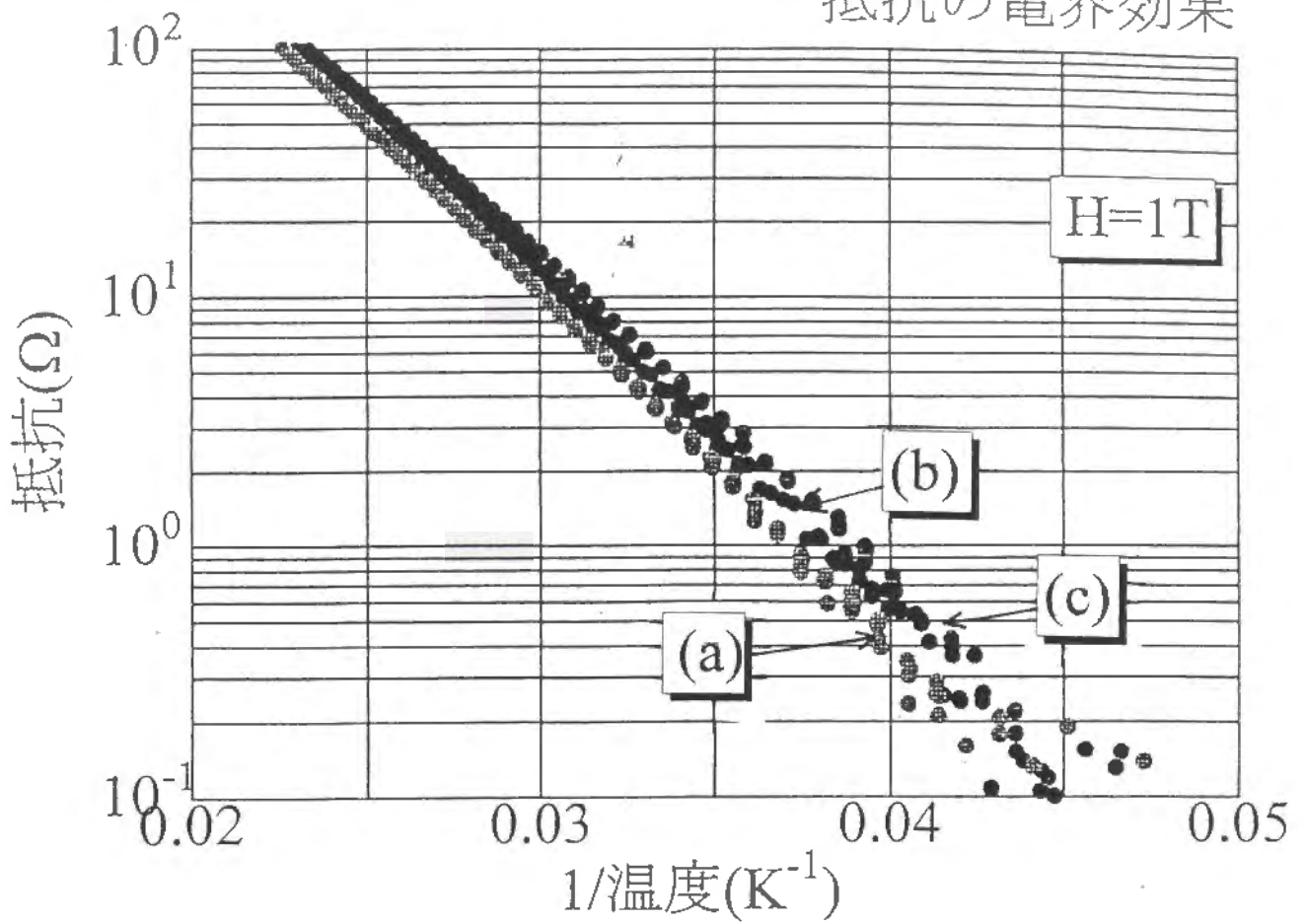


図.6.2-4 抵抗の温度変化($H=1\text{T}$)

(a), (b), (c)は、それぞれ、
 $V_g = -0.52\text{V}$, 0V , $+0.52\text{V}$ である。

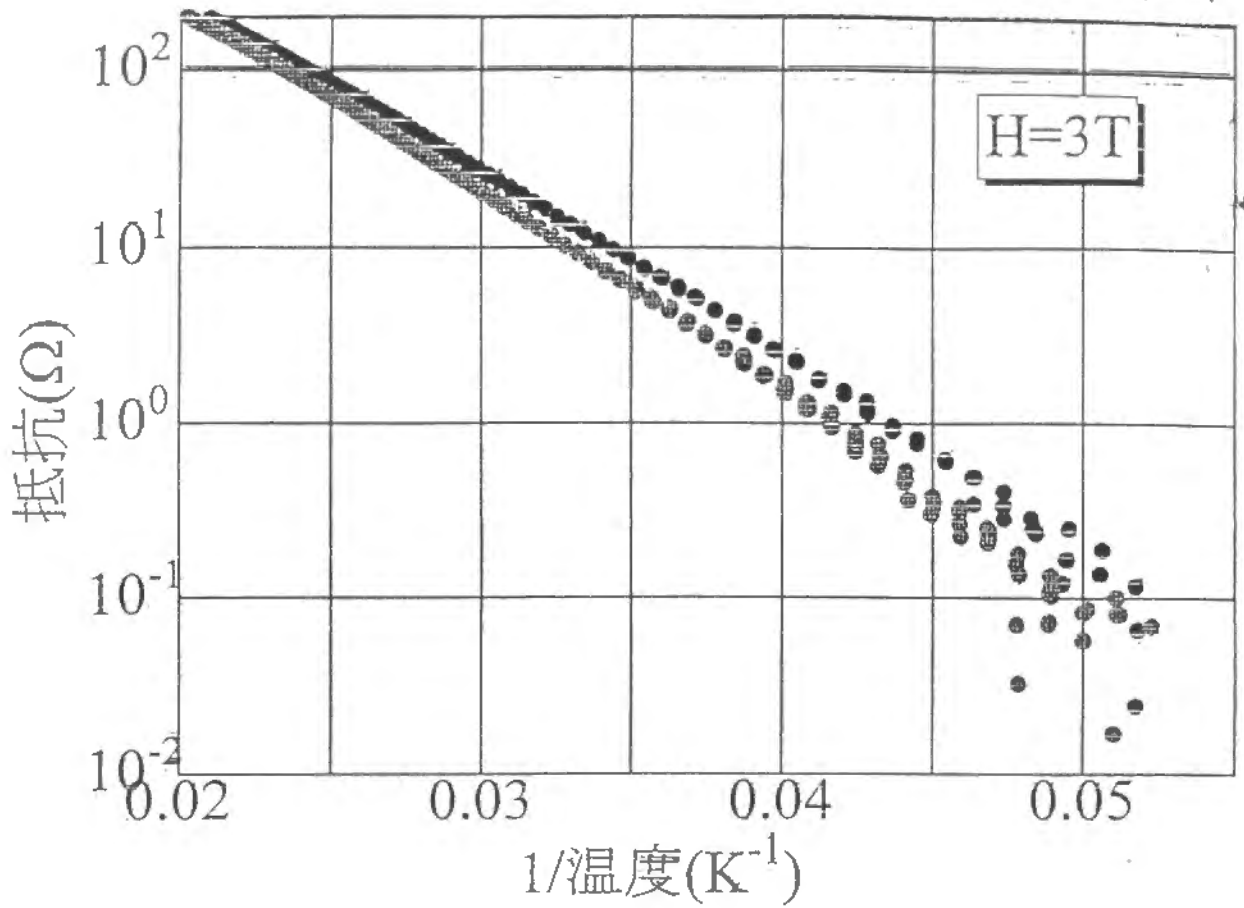


図.6.2-5 抵抗の温度変化($H=3T$)

薄い色と濃い色の円印は、それぞれ、 $V_g = -0.52V$, $+0.52V$ である。

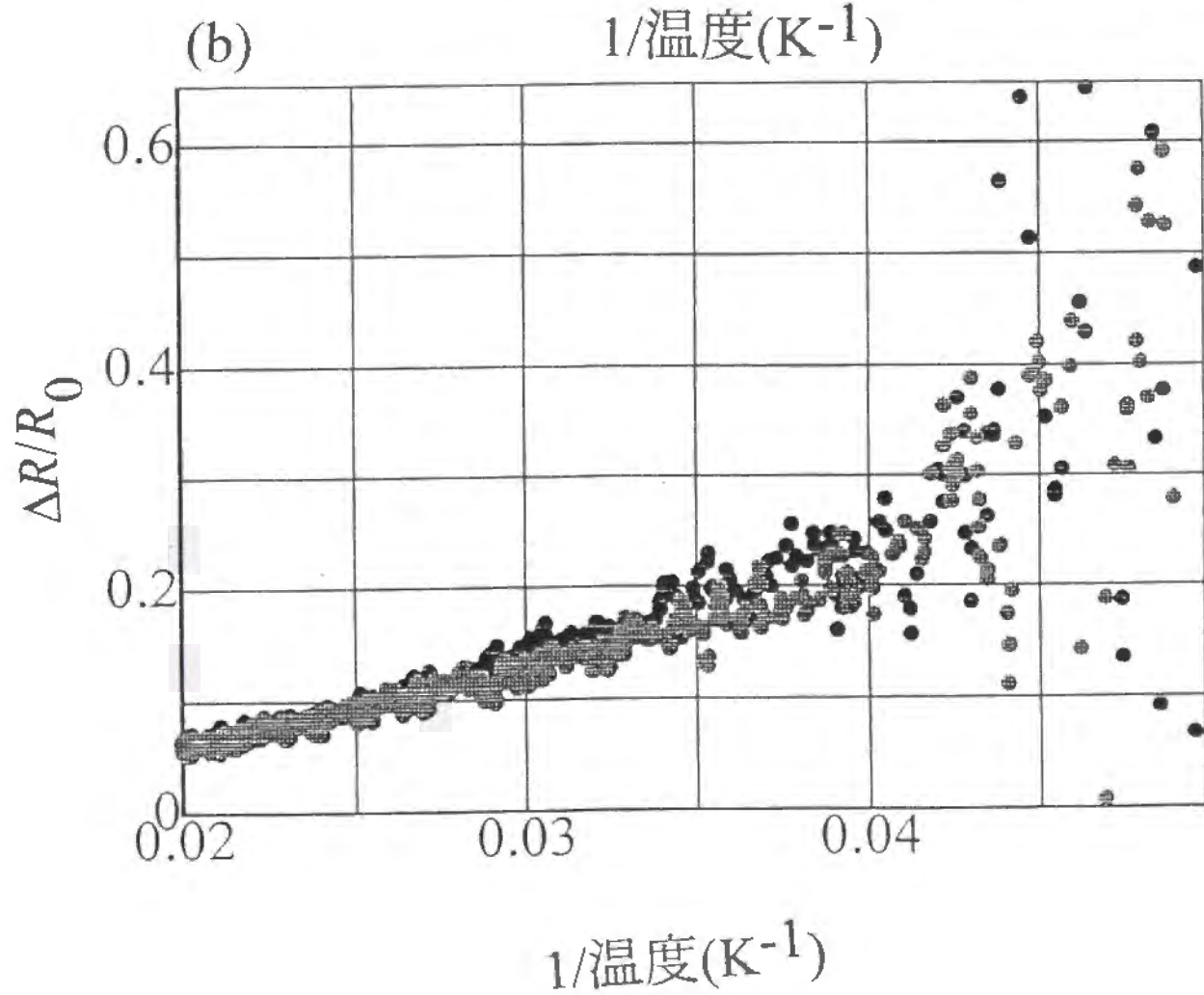
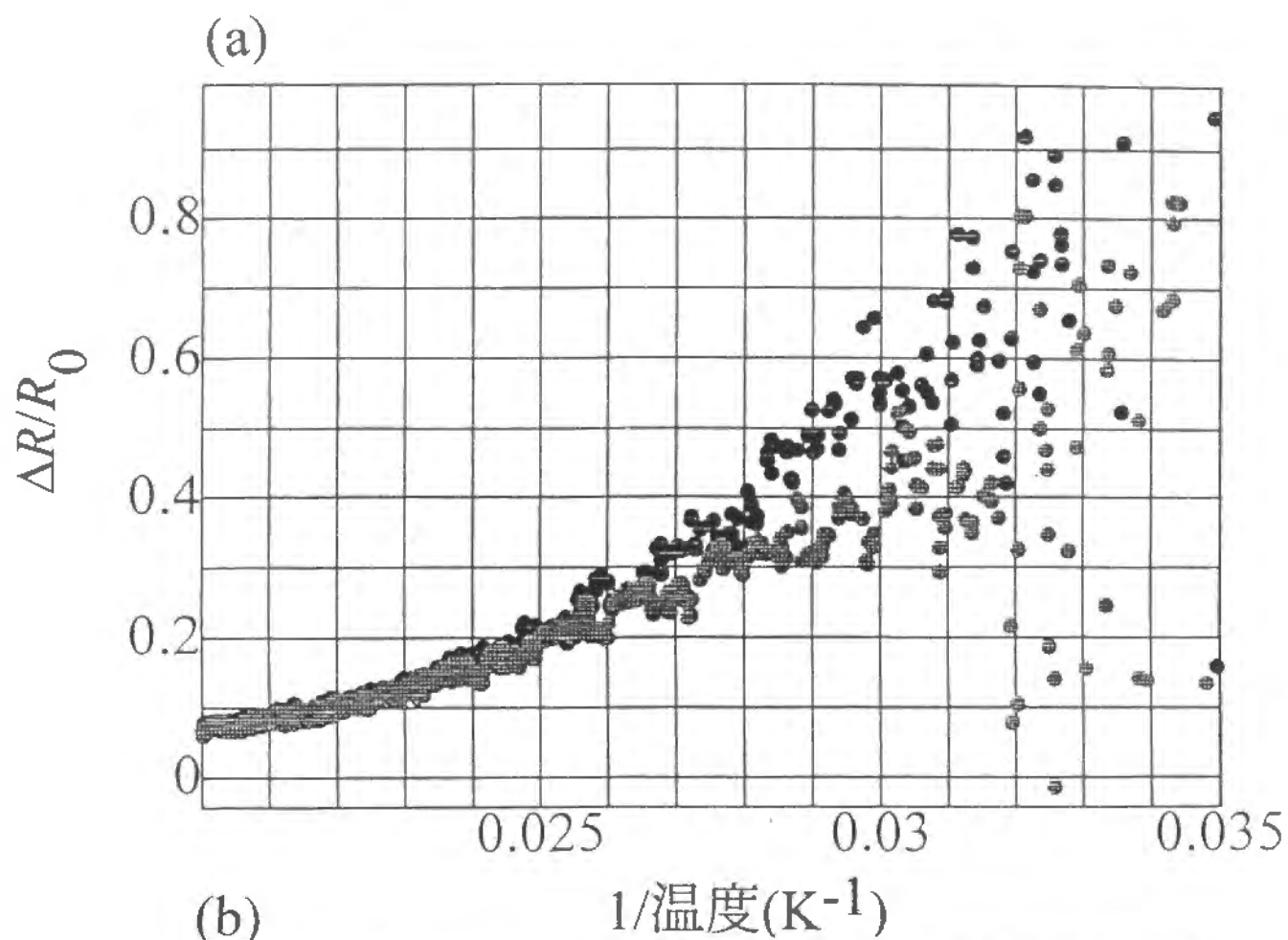


図.6.2-6 抵抗の電界効果
温度変化

(a) 薄い色の円印、濃い色の円印は、
それぞれ、 $V_g = -0.52\text{V}, +0.52\text{V}$ 。
磁場は $H = 0\text{T}$ 。

(b) 薄い色の円印、濃い色の円印は、
それぞれ、 $V_g = -0.52\text{V}, +0.52\text{V}$ 。
磁場は $H = 3\text{T}$ 。

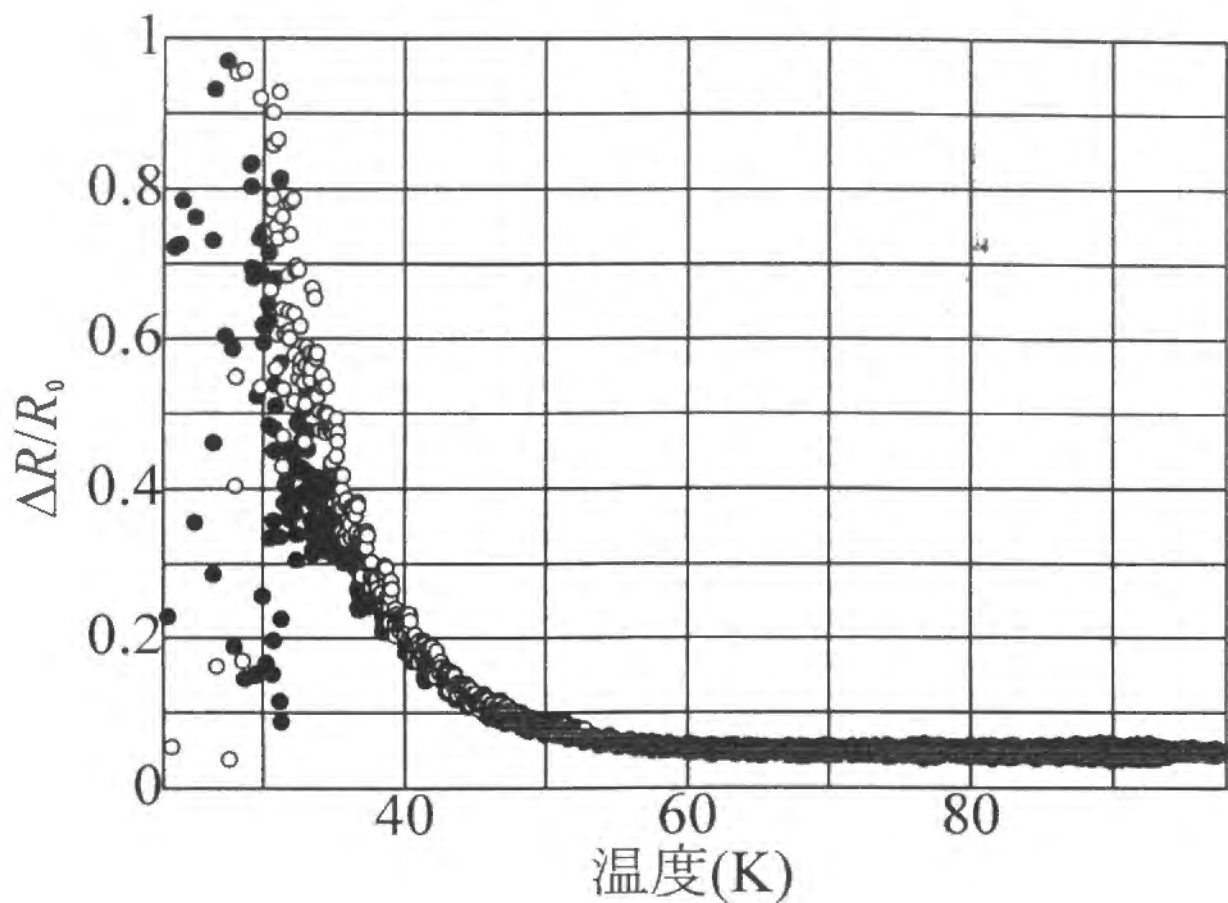


図.6.2-7 抵抗の電界効果
温度変化

黒色の円印、白色の円印は、
それぞれ、 $V_g = -0.52\text{V}, +0.52\text{V}$ 。
磁場は $H = 0\text{T}$ 。

6.3 3層膜（試料3）

この試料は、PrBCOの6層膜の上に成膜したYBCOの3層膜である。保護膜としては、SrTiO₃膜 30Å を蒸着し、誘電体層は、SrTiO₃を 1200Å 積層した。まず試料の特性について述べた後、正常状態の抵抗の電界効果、ゼロ磁場におけるKT転移の電界効果、磁場中におけるピンニング・エネルギーの電界効果について述べる。

使ったマスクは、3章で述べた大きいパターンのマスクで、酸素の吹き付け方向は、図.3-1の平面図で右側からであった。ここでは、PrBCO膜とYBCO膜の1層分の膜厚計の読みとしては、20Å を使った。蒸着温度は、PrBCO、YBCO、保護膜が680℃であり、誘電体は690℃で蒸着した。この薄膜は、蒸着機の中を酸で洗った直後に蒸着した。蒸着機の中には、蒸着源から飛び出した原子が、各所に付着するので、それを酸で洗い流さないと、蒸着中に飛び出し、成分比が狂ったりする。

誘電体の膜厚方向の抵抗は、室温で、23kΩであった。4端子測定用の足の抵抗は、室温で10kΩ程度であり、温度が下がるにつれて減少した後また増大し、4.2Kでも、抵抗ゼロの超伝導にはならなかった。特に図.3-1の平面図において、右側の足の抵抗が4.2Kで17kΩと大きかった。それ以外の足の抵抗は、4.2Kで、内側の2本が2kΩ程度、左側の足が6kΩ程度だった。

抵抗の測定は、電流 0.2μA でおこなった。抵抗の温度変化を図.6.3-1に示す。ゲート電圧はかかっていない。ここでは、磁場の強さとして、0T、1T、3Tをプロットしたが、磁場が強くなるにつれて、抵抗の温度変化はゆるやかになっていく。また、この試料のゼロ磁場での超伝導転移温度は、60Kより少し下あたりにみえて、3層膜としては高そうであることがわかる。

次に、抵抗の電界効果の温度変化をみてみよう。図.6.3-2に、抵抗の電界効果による変化を、ゲート電圧がかかっていないときの抵抗で規格化した量 $\Delta R/R_0$ の絶対値を温度についてプロットして示す。この図では、ゲート電圧が+0.05Vのときの抵抗の変化から求めた量をプロットした。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で抵抗は下がり、正のゲート電圧で抵抗は増大していた。磁場の強さについては、0T、1T、3Tをプロットした。高温では、抵抗がある程度減少したところまで、この量はほとんど変化していないが、

低温側で増大している。高温側で $\Delta R/R_0$ が一定値を取る領域であるが、ここでは、抵抗の電界効果による変化は、正常状態での抵抗の変化率と等しいのである。一定値より、正常状態における抵抗の変化率は、ゲート電圧 0.05V に対して、0.19%であることがわかる。

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.19\% \quad (69)$$

Kosterlitz-Thouless 転移 さて、ゼロ磁場での抵抗の温度変化を KT 転移で解析しよう。式 (59) で、フィットし KT 転移の転移温度を求める。この KT 転移の転移温度を使って、KT のスケーリング・プロットをしてみよう。つまり、縦軸は抵抗の対数を取り、横軸に $1/\sqrt{\varepsilon_{KT}}$ をとってプロットする。これを、図.6.3-3 に示す。このスケールの取り方をし抵抗の温度変化をプロットすると、KT 転移の式に従っている場合は、直線になる。グラフを見ると、低温側ではかなり直線にのっていることがわかる。ここには、ゲート電圧として、それぞれ、-0.05V、+0.05V のデータをプロットしたのであるが、それぞれ、独立に式 (59) でフィットして、もとめた KT 転移の温度を使っている。その値は、ゲート電圧-0.05V、+0.05V にたいして、それぞれ、56.90K、56.70K である。ここで求めた KT 転移の転移温度を用いて、グラフが直線になるということは、ゲート電圧がかかっているときの抵抗の温度変化も、KT 転移温度の違う KT 転移の抵抗の式に乘ることを示している。つまり、電界効果によって、KT 転移の転移温度が変化したのである。ここで、ゲート電圧がかかっていないときについても、KT 転移の転移温度を求めてみると、56.80K となる。KT 転移の温度変化の方向は、負のゲート電圧では、KT 転移の転移温度は上昇し、正のゲート電圧では、KT 転移の転移温度は下がっている。ゲート電圧 $\pm 0.05V$ に対する KT 転移の温度の電界効果による変化率の絶対値を平均値をとって算出すると、

$$\frac{\Delta T_{KT}}{T_{KT0}} = 0.176\% \quad (70)$$

となる。これは、正常状態の抵抗の電界効果と大きさがほぼ等しい。

いま、ゼロ磁場での抵抗の温度変化を式 (29) に基づいて解析し KT 転移を考えたのであるが、KT 転移では、電流電圧特性において、KT 転移温度で、式 (40) における指数が、1 から 3 にジャンプすることが知られている。ここで、KT 転移温度の近くで、電流電圧特性をはかったデータを両対数スケールでプロットして、図.6.3-5 に示す。このデー

ターは、ゲート電圧がかかっていないときのものを示した。先に式 (59) のフィッティングから求めた KT 転移の転移温度は、56.80K であり、図中では、(d) と (e) の間に存在する。さて、電流電圧特性のデーターから、比較的大きな電流と小さな電流をフィットする範囲からはずして、最小 2 乗法で直線を引き、傾きを求めて、その温度変化をプロットする。つまり、式 (40) の δ の温度変化をプロットしたのであるが、その図を図.6.3-6 に示す。ここでは、ゲート電圧 -0.05V と +0.05V のデーターをプロットした。ここで、 δ が 3 になる温度から KT 転移の温度を求めてみると、ゲート電圧 -0.05V、+0.05V に対して、それぞれ、53.2K、52.8K である。少し低温側にずれているが電界効果により KT 転移の転移温度が変わったのがわかる。電界効果による変化は少し大きいようにもみえるが、それは、この場合 KT 転移の転移温度を決めるのには電界効果自体が小さいこともありデーター点が不十分で、誤差が大きいからである。

フラックス・クリープ 電界効果によるピンニング・エネルギーの変化を求めてみよう。式 (61) で、抵抗の温度変化をフィットして求める。まず、各磁場における、抵抗の温度変化をアーレニウス型プロットする。つまり、縦軸を対数スケールの抵抗でプロットし、横軸を温度の逆数でプロットするのである。図.6.3-4 に磁場の強さ、1T と 3T のデーターを、ゲート電圧の大きさ -0.15V、+0.15V で示す。黒い色の記号が負のゲート電圧でのデーターであり、白色の記号が正のゲート電圧でのデーターである。このグラフの低温側での直線の傾きがもとめる T_0 である。磁場の強さが 1T のとき、この値を最小 2 乗法によって求めると、ゲート電圧 -0.05V、+0.05V に対して、ピンニング・エネルギー T_0 はそれぞれ、1309K、1301K である。また、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネルギーは、1305K である。同じように、磁場の強さが 3T のとき、この値を最小 2 乗法によって求めると、ゲート電圧 -0.05V、+0.05V に対して、ピンニング・エネルギー T_0 はそれぞれ、918K、914K である。また、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネルギーは、916K である。負のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは大きくなり、正のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは小さくなっている。

以上をまとめると、ピンニング・エネルギーの電界効果による変化の変化率は、磁場によってはほとんど変わらないことがわかる。ここまでの解析により、ピンニング・エネルギー

ギーの電界効果による変化は、ゲート電圧 $\pm 0.05\text{V}$ に対して絶対値の平均をとって、

$$\frac{\Delta T_u}{T_{u0}} = 0.248\%, 0.3\%, 0.21\%, 0.234\% \quad (H = 0.5\text{T}, 1\text{T}, 3\text{T}, 5\text{T}) \quad (71)$$

となる。これは、正常状態の抵抗の電界効果と大きさがほぼ等しい。

電界効果と相転移 いま、磁場中の抵抗の温度変化を有限温度では相転移を伴わないフラックス・クリープ・モデルで、ゼロ磁場での抵抗の温度変化を相転移点を持つ KT 転移で、それぞれ、解析したのであるが、抵抗の電界効果の温度変化をプロットし直してみることによって、このことを議論してみる。図.6.3-7 に抵抗の電界効果の温度変化を温度軸を温度の逆数にしてプロットしたグラフを示す。温度の逆数でプロットする事により低温側を拡大して、相転移と関係の大きい部分を詳細に見ることが出来るためである。また、抵抗の電界効果については、絶対値をとってある。ゲート電圧 -0.05V と $+0.05\text{V}$ のデータを使ってある。濃い色の円が正のゲート電圧のデータであり、薄い色の円が負のゲート電圧のデータである。(a) には磁場の強さ、 0T のデータを示す。このグラフは直線ではない。これは、抵抗の温度変化が、ゼロ磁場では、式 (61) に従わないことを反映して、直線にはなっていないのである。しかし、2層膜で見られたようなデータのスプリットは起こっていない。これは、誘電体が弱く、また、超伝導体の厚さも厚いため、電界効果が小さいために違いが見えないのであろう。(b) には磁場の強さ 1T のデータを示し、(c) には磁場の強さ 3T のデータを示す。これらのグラフでは、温度変化は低温においてデータの値が小さくなってばらつくまで直線である。これは、磁場中において、抵抗の温度変化が、熱活性型の式 (61) に従うこととコンシステントである。

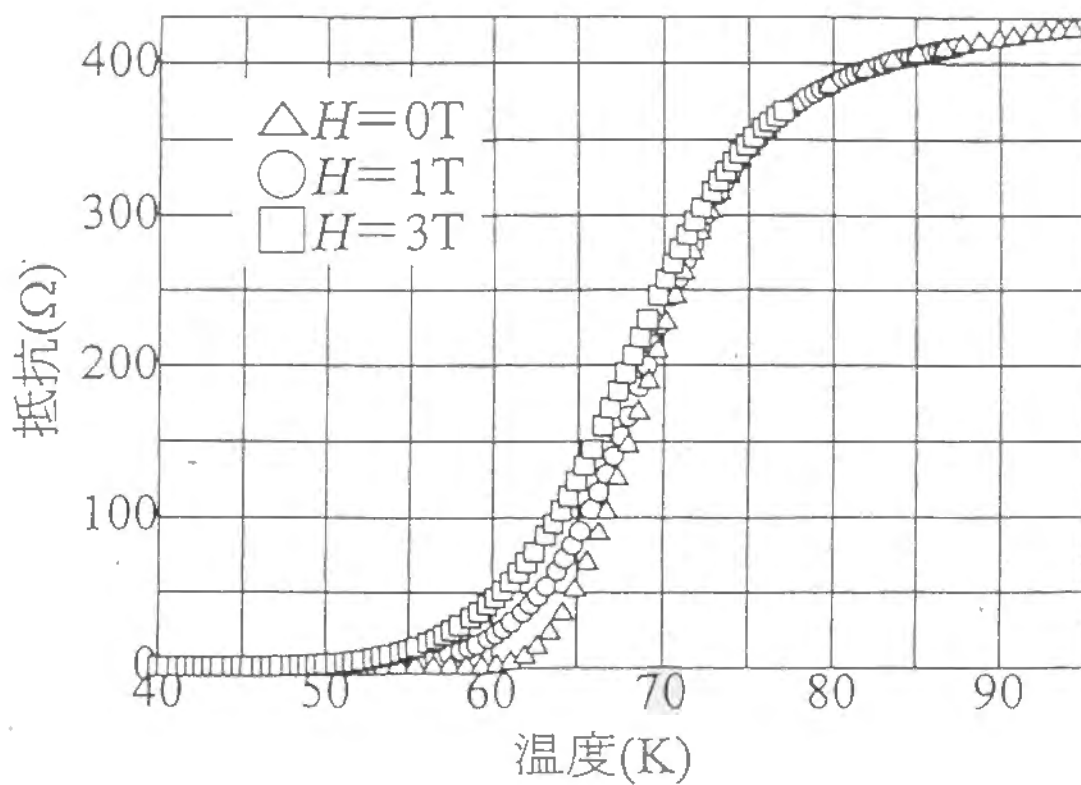


図.6.3-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0\text{V}$
 Δ , \circ , \square は、それぞれ、
 $H=0\text{T}$, 1T , 3T である。

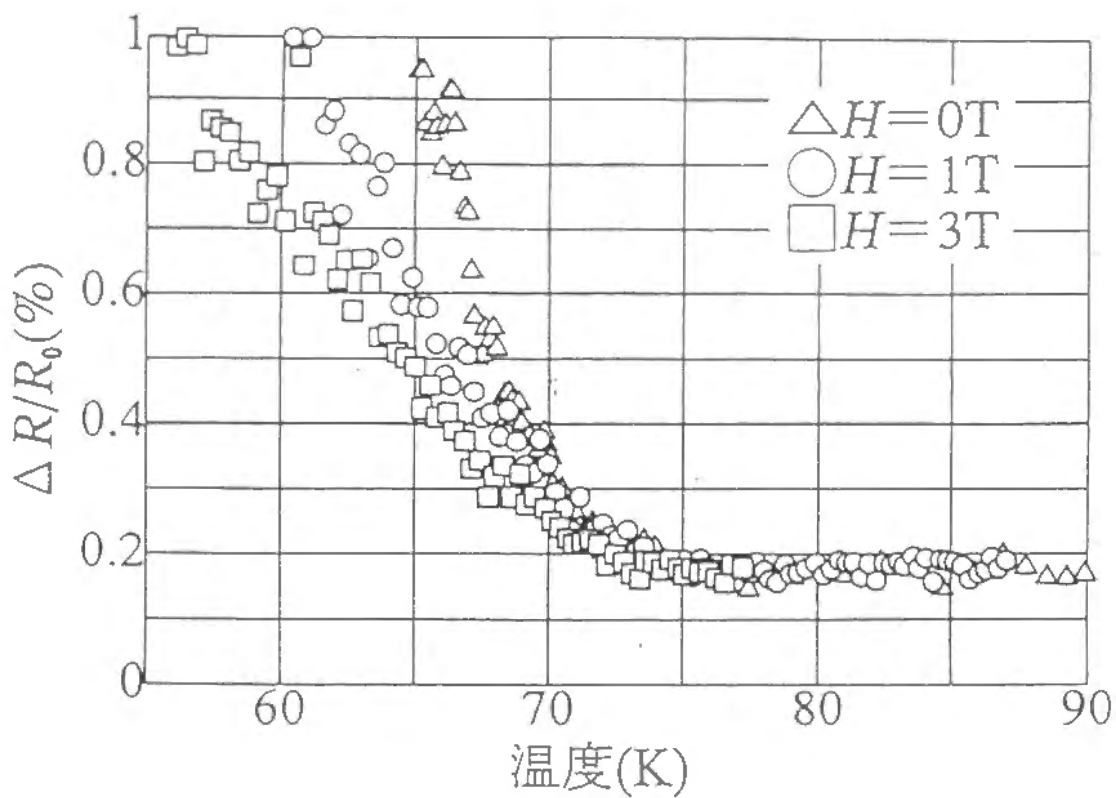


図.6.3-2 抵抗の電界効果の
温度変化

ゲート電圧は $V_g = +0.05V$

Δ, \circ, \square は、それぞれ、
 $H=0T, 1T, 3T$ である。

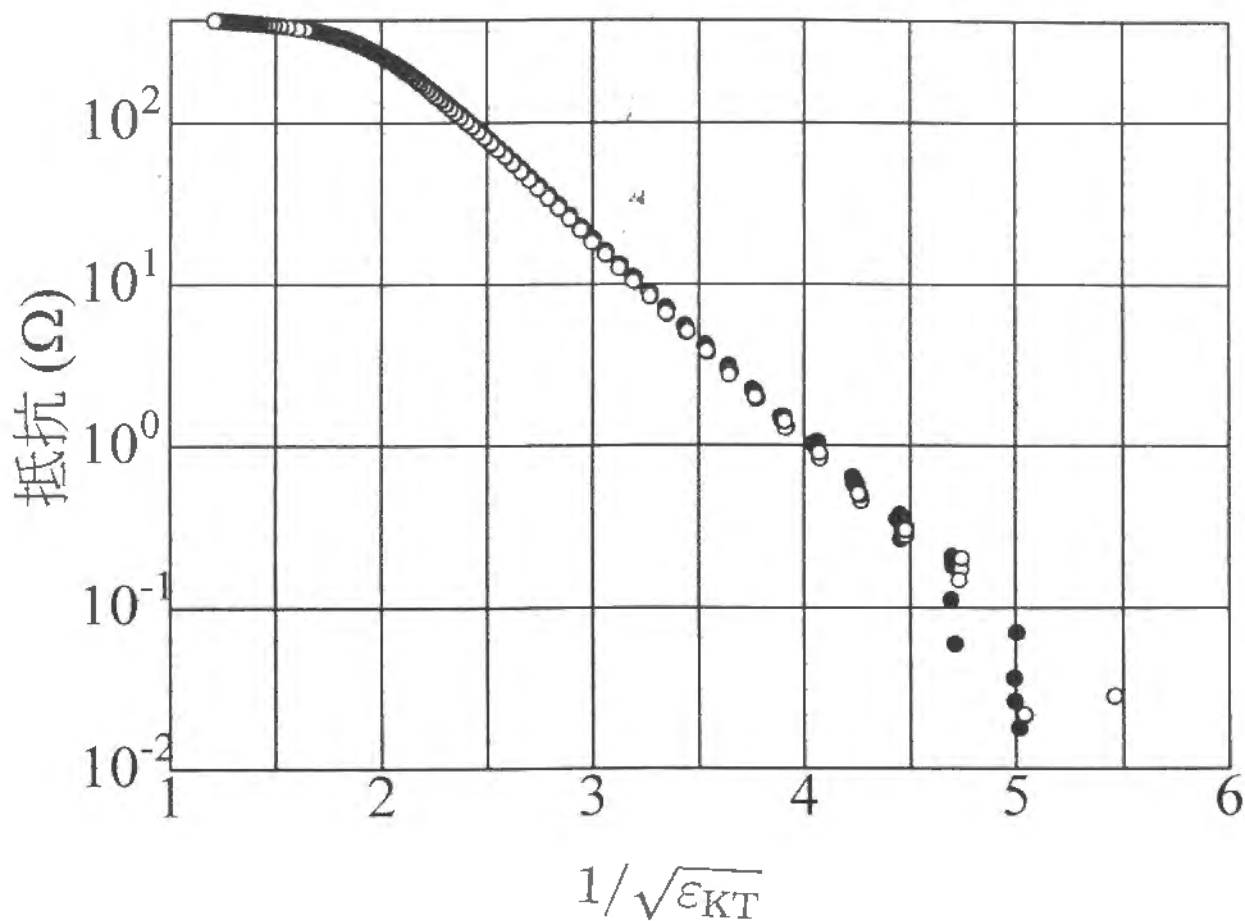


図.6.3-3 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=0T$ で
あり、白抜きが $V_g=+0.05V$ 、
黒色が $V_g=-0.05V$ である。

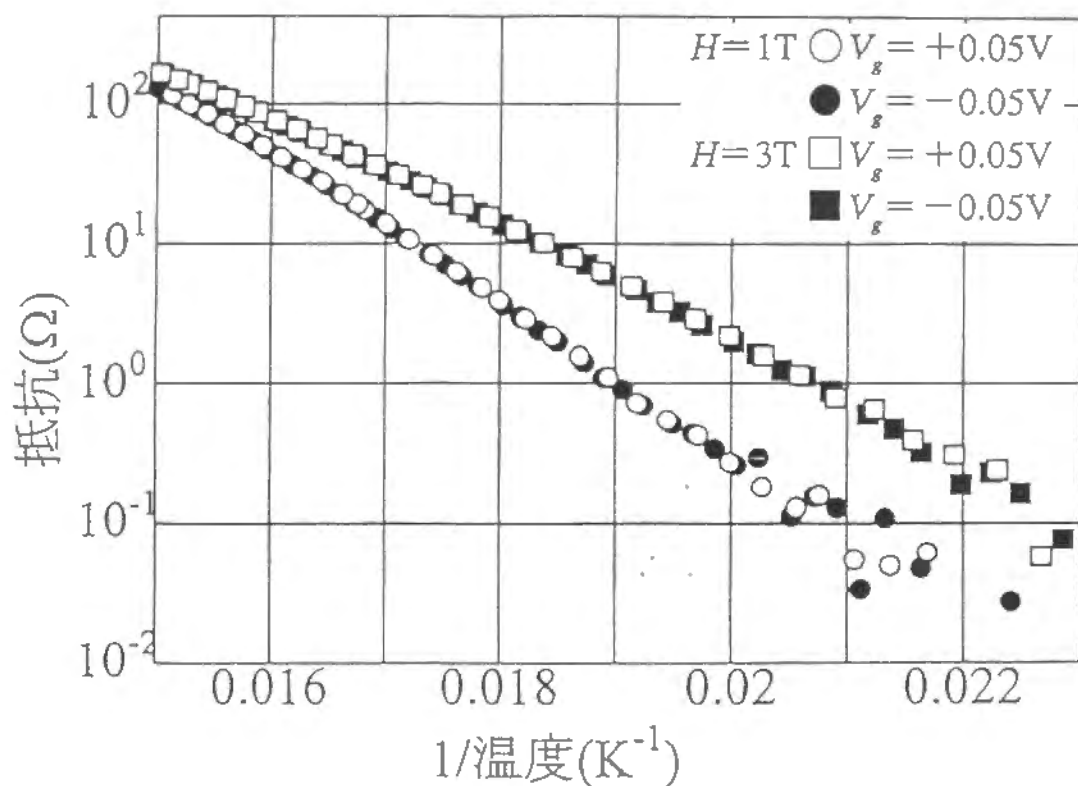


図.6.3-4 抵抗の温度変化

○, □は、それぞれ、 $H=1\text{T}$, 3T で
あり、白抜きが $V_g=+0.05\text{V}$ 、
黒色が $V_g=-0.05\text{V}$ である。

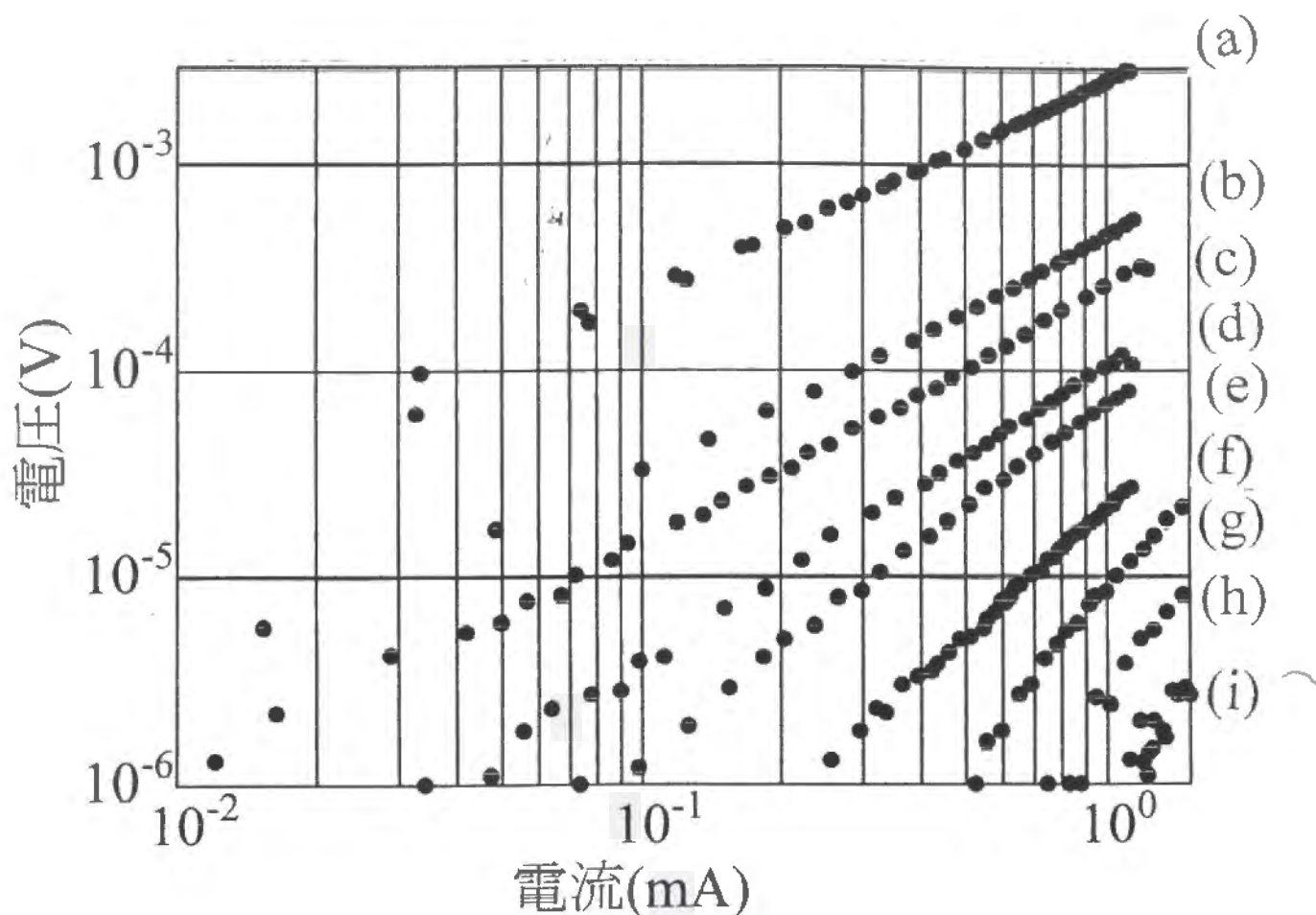


図.6.3-5 KT転移点近傍での電流電圧特性

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
 (a),(b),(c),(d),(e),(f),(g),(h),(i)は、
 それぞれ、 $T=60.7\text{K}$, 58.7K , 58.2K ,
 57.2K , 56.5K , 54.4K , 53.2K , 52.1K , 50.0K で
 ある。また、ゲート電圧はかかっていない。

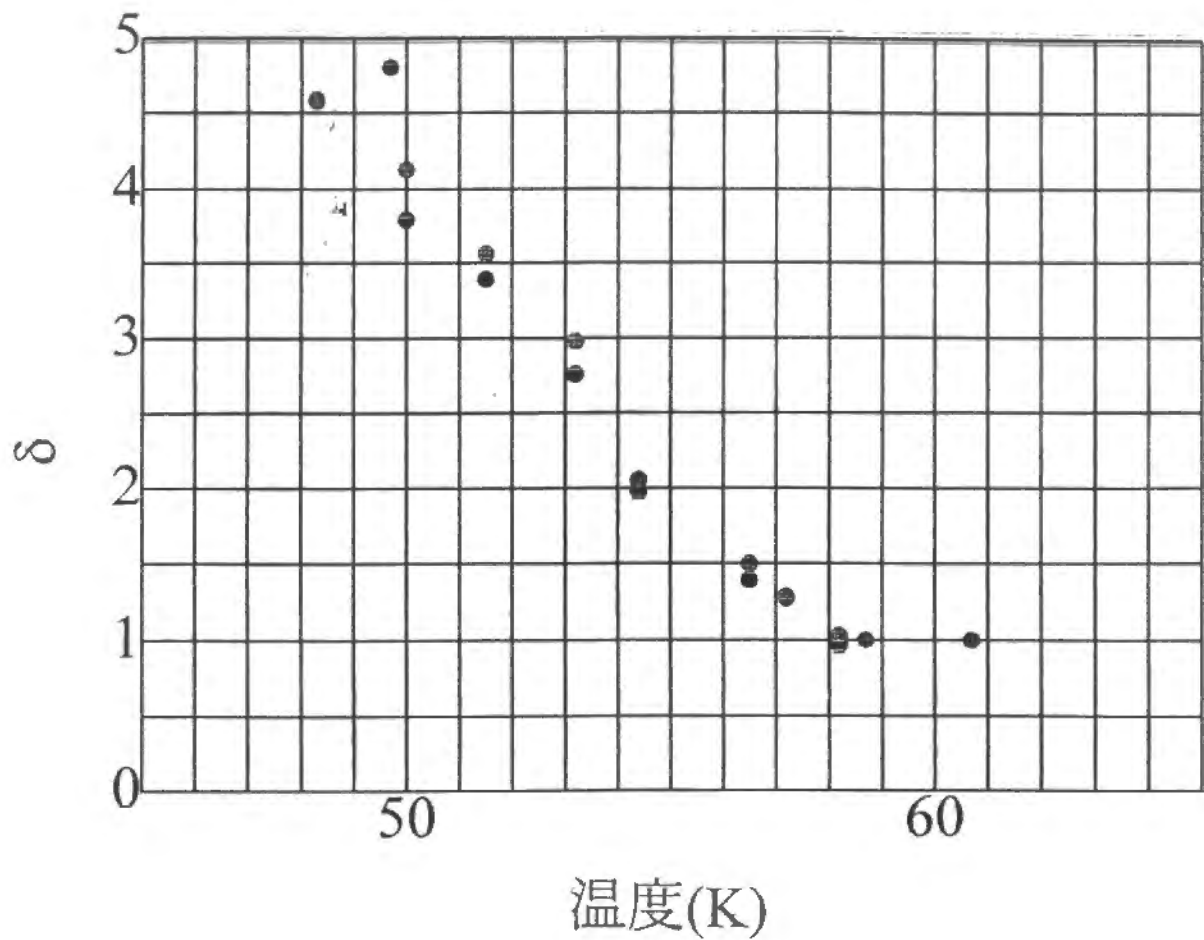
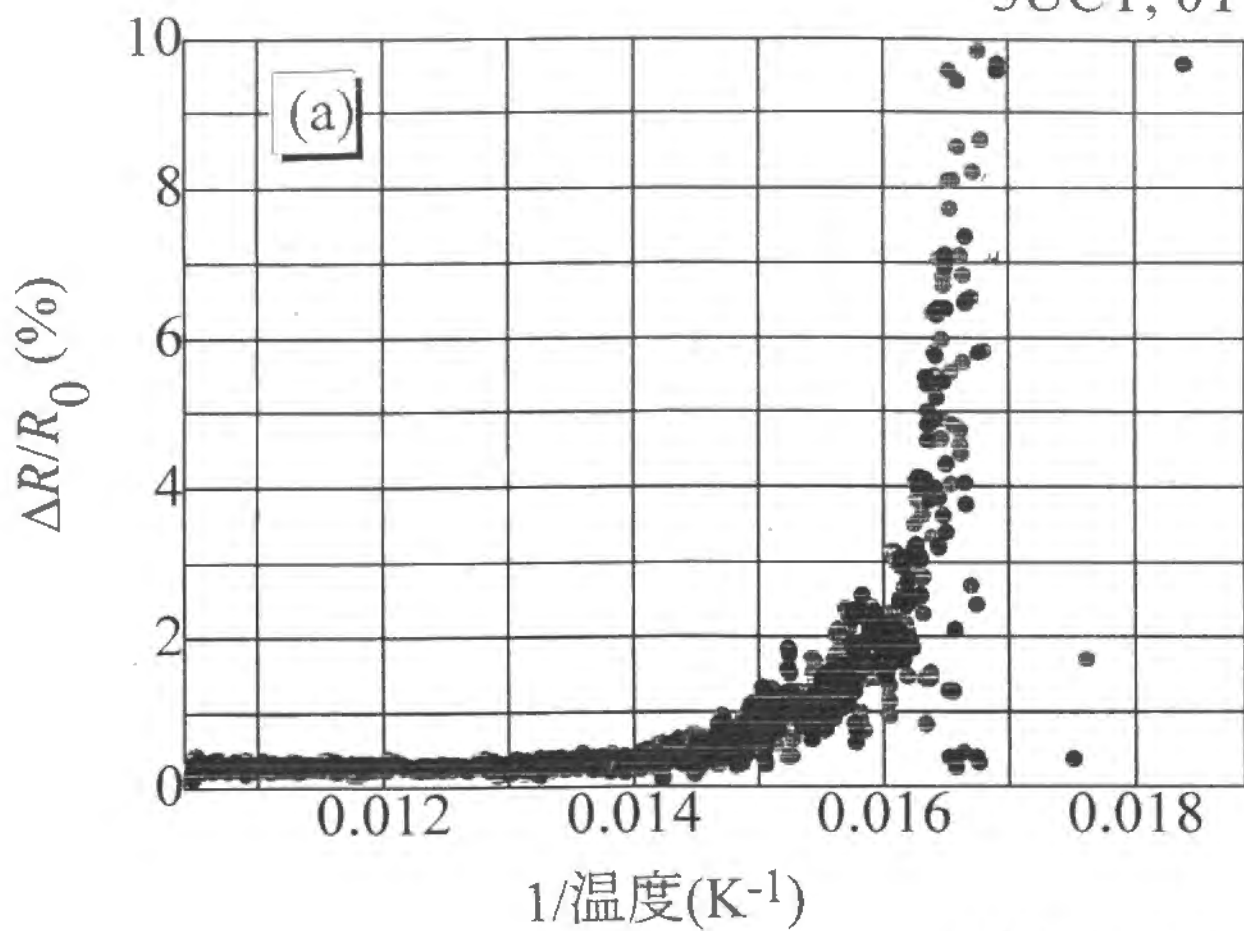


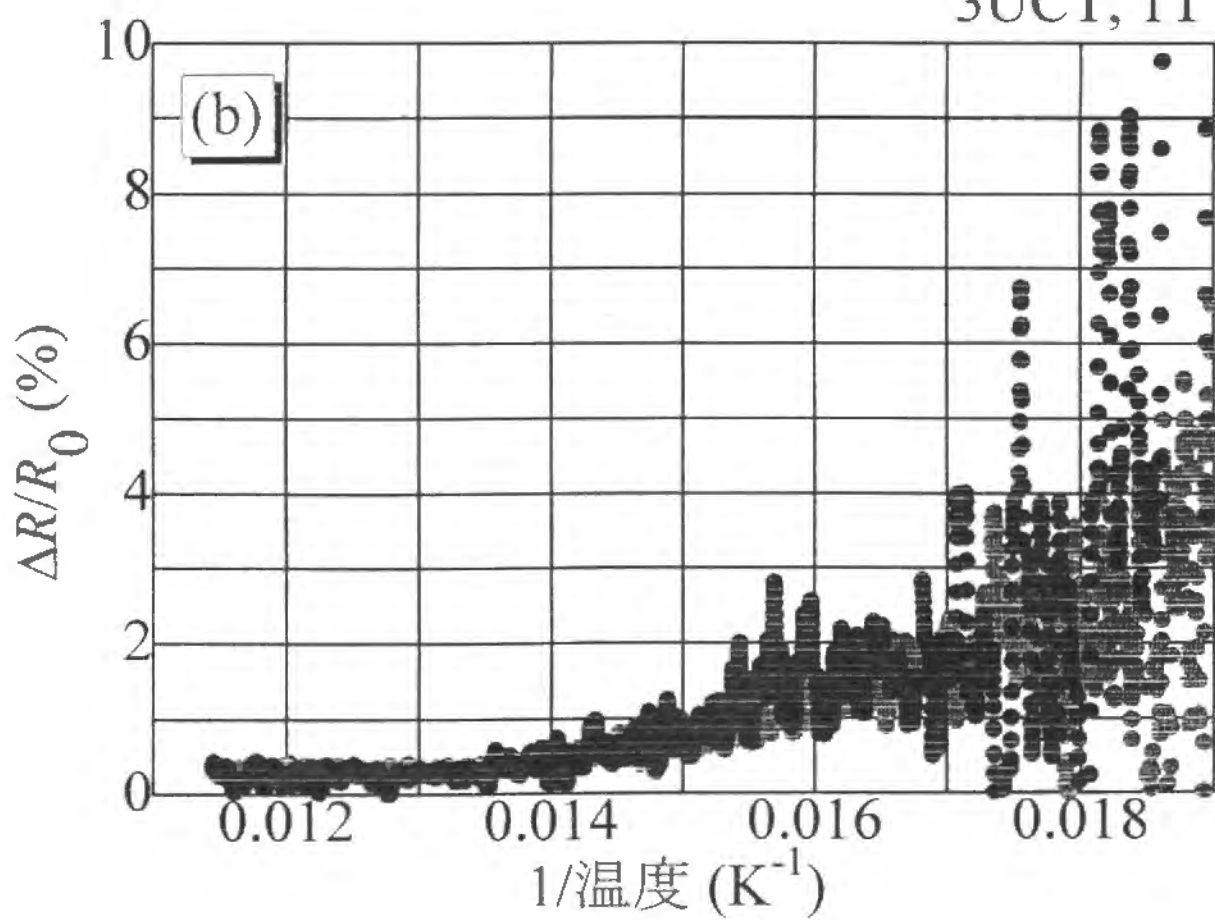
図.6.3-6 電流電圧特性のログ
プロットの傾きの温度変化

薄い色の○は $V_g = -0.05\text{V}$ であり、
濃い色の○は $V_g = +0.05\text{V}$ である。

3UCT, 0T



3UCT, 1T



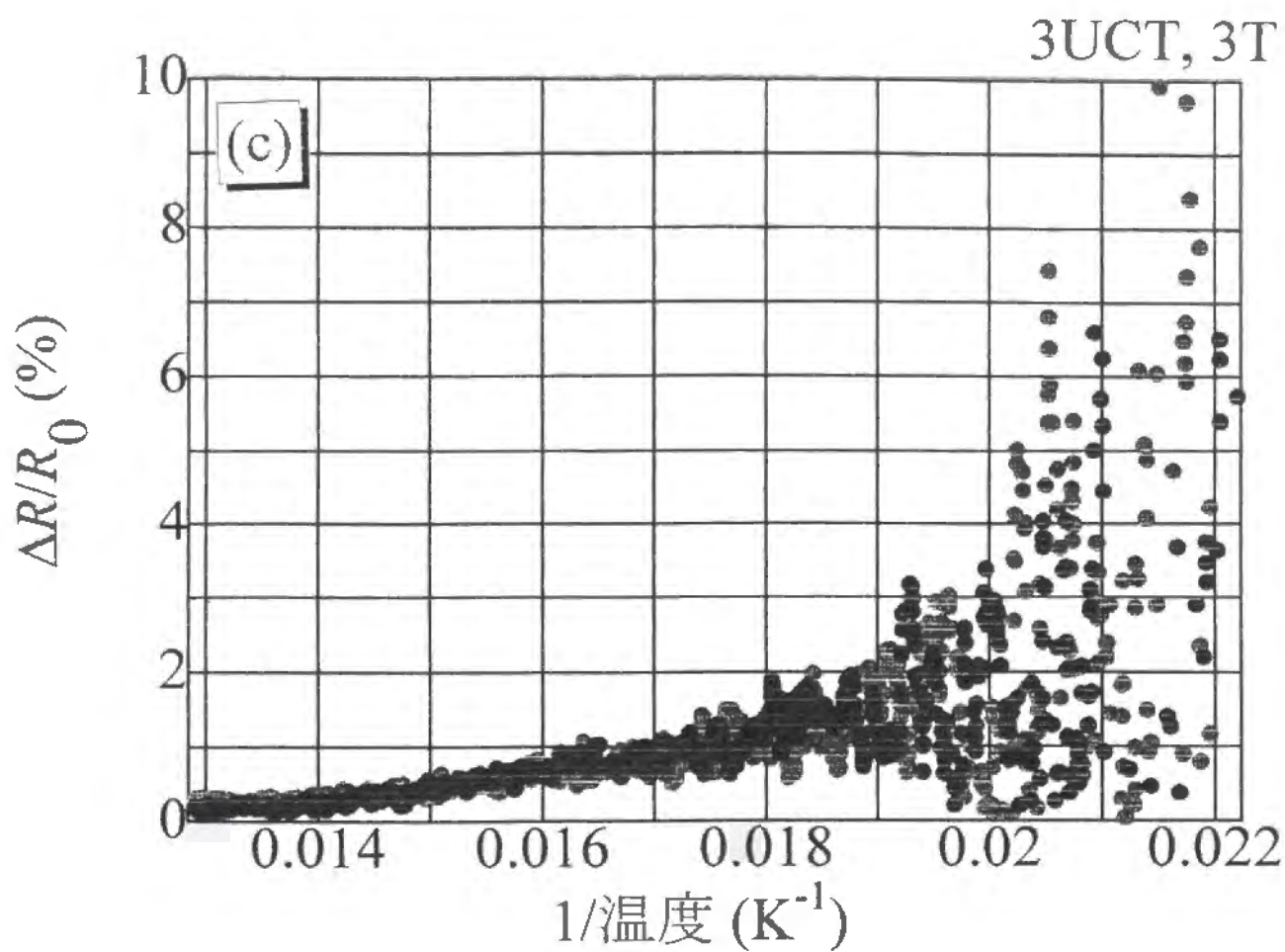


図.6.3-7 抵抗の電界効果の温度変化

濃い色の○が $V_g = +0.05\text{V}$ 、
 薄い色の○が $V_g = -0.05$ である。
 磁場の強さは(a) $H=0\text{T}$ 、(b) $H=1\text{T}$ 、
 (c) $H=3\text{T}$ 、である。

6.4 3層膜（試料4）

この試料は、PrBCOの6層膜の上に成膜したYBCOの3層膜である。保護膜としては、SrTiO₃膜 30Å を蒸着し、誘電体層は、SrTiO₃を 1800Å 積層した。まず試料の特性について述べた後、正常状態の抵抗の電界効果、ゼロ磁場におけるKT転移の電界効果、磁場中におけるピンニング・エネルギーの電界効果について述べる。

この膜では、Srの蒸発源としては、2つ使い、順に成膜に使うことにより、厚い誘電体膜を作った。というのは、誘電体層が薄いために、誘電体層の膜厚方向の抵抗が低くなってしまったと考えたからである。この、誘電体層の厚さを厚くすることは、誘電体層の膜厚方向の抵抗がゼロに近くなる確率を下げる効果があると考えられている。また、PrBCOとYBCOとSrTiO₃保護膜の蒸着は680℃で行い、誘電体の蒸着温度は、695℃で行った。ここでは、PrBCO膜とYBCO膜の1層分の膜厚計の読みとしては、21Åを使った。マスクには、3章で述べた小さいパターンのマスクを使っている。酸素の吹き付け方向は、PrBCOとYBCOと保護膜については図.3-1の平面図の下方向からであり、誘電体層については右側からであった。

誘電体の膜厚方向の抵抗は、77Kで、268kΩ、4.2Kで、203KΩであった。4端子測定用の足の抵抗は、77Kで、1kΩ程度、4.2Kで、10kΩ程度であり、温度を下げていくと、一度抵抗は下がった後、低温では増大して、抵抗はゼロにはならなかった。

抵抗の測定は、電流1μAと20μAとを使った。2つの電流ではノイズ・レベルをのぞいて、抵抗に違いはなかった。大きな電流を使ったのは、低抵抗での測定において信号ノイズ比をよくしたいためである。抵抗の温度変化を図.6.4-1に示す。ゲート電圧はかかっていない。ここでは、磁場の強さとして、0T、1T、3Tをプロットしたが、磁場が強くなるにつれて、抵抗の温度変化はゆるやかになっているのがわかる。

次に、誘電体の電流電圧特性を、図.6.4-2に示す。測定温度は、30Kである。このデータはゼロ磁場でのものである。ゲート電圧耐性はあまり強くない。

次に、抵抗の電界効果の温度変化をみてみよう。図.6.4-3に、抵抗の電界効果による変化を、ゲート電圧がかかっていないときの抵抗で規格化した量 $\Delta R/R_0$ の絶対値を温度についてプロットしたグラフを示す。このグラフでは、ゲート電圧が-0.1Vと+0.1Vのときの

抵抗の変化から求めた量をプロットした。薄い色の記号は負のゲート電圧のデータであり、黒い色の記号は正のゲート電圧のデータである。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧では抵抗は下がり、正のゲート電圧では抵抗は増大していた。磁場の強さについては、0T、1T、3Tを、それぞれ、(a)、(b)、(c)にプロットした。高温では、抵抗がある程度減少したところまで、この量はほとんど変化していないが、低温側で増大している。 $\Delta R/R_0$ が一定値を取る領域であるが、ここでは、抵抗の電界効果による変化は、正常状態での抵抗の変化率と等しいのである。この一定値より、正常状態における抵抗の変化率は、正負のゲート電圧の値の絶対値の平均をとって、ゲート電圧 $\pm 0.1V$ に対して、0.3%であることがわかる。

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.3\% \quad (72)$$

Kosterlitz-Thouless 転移 さて、ゼロ磁場での抵抗の温度変化をKT転移で解析しよう。式(59)で、フィットしKT転移の転移温度を求める。このKT転移の転移温度を使って、KTのスケーリング・プロットをしてみよう。つまり、縦軸は抵抗の対数を取り、横軸に $1/\sqrt{\epsilon_{KT}}$ をとってプロットする。これを、図.6.4.4に示す。このスケールの取り方をし抵抗の温度変化をプロットすると、KT転移の式に従っている場合は、直線になる。グラフを見ると、低温側ではかなり直線にのっていることがわかる。ここには、ゲート電圧が、それぞれ、-0.1V、0V、+0.1Vのデータをプロットしたのであるが、それぞれ、独立に式(59)でフィットして、求めたKT転移の温度を使っている。その値は、ゲート電圧-0.1V、0V、+0.1Vにたいして、それぞれ、51.4K、51.3K、51.1Kである。ここで求めたKT転移の転移温度を用いて、グラフが直線になるということは、ゲート電圧がかかっているときの抵抗の温度変化も、KT転移温度の違うKT転移の抵抗の式に乗ることを示している。つまり、電界効果によって、KT転移の転移温度が変化したのである。KT転移の温度変化の方向は、負のゲート電圧では、KT転移の転移温度は上昇し、正のゲート電圧では、KT転移の転移温度は下がっている。ゲート電圧 $\pm 0.1V$ に対するKT転移の温度の電界効果による変化率の絶対値を平均値をとって算出すると、

$$\frac{\Delta T_{KT}}{T_{KT0}} = 0.29\% \quad (73)$$

となる。これは、正常状態の抵抗の電界効果と大きさがほぼ等しい。

フラックス・クリープ 電界効果によるピンニング・エネルギーの変化を求めてみよう。式(61)で、抵抗の温度変化をフィットして求める。まず、各磁場における、抵抗の温度変化をアーレニウス型プロットする。つまり、縦軸を対数スケールの抵抗でプロットし、横軸を温度の逆数でプロットするのである。図.6.4-5に磁場の強さ、1Tと3Tのデータを、ゲート電圧の大きさ-0.1V、+0.1Vで示す。薄い色の記号が負のゲート電圧でのデータであり、濃い色の記号が正のゲート電圧でのデータである。このグラフの低温側での直線の傾きがもとめる T_0 である。磁場の強さが1Tのとき、この値を最小2乗法によって求めると、ゲート電圧-0.1V、+0.1Vに対して、ピンニング・エネルギー T_0 はそれぞれ、425.3K、422.1Kである。また、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネルギーは、424.0Kである。同じように、磁場の強さが3Tのとき、この値を最小2乗法によって求めると、ゲート電圧-0.1V、+0.1Vに対して、ピンニング・エネルギー T_0 はそれぞれ、322.6K、320.2Kである。また、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネルギーは、321.4Kである。負のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは大きくなり、正のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは小さくなっている。

以上をまとめると、ピンニング・エネルギーの電界効果による変化の変化率は、磁場によってはほとんど変わらないことがわかる。ここまでの解析により、ピンニング・エネルギーの電界効果による変化は、ゲート電圧 $\pm 0.1V$ に対して絶対値の平均値をとって、

$$\frac{\Delta T_u}{T_{u0}} = 0.34\%, 0.38\%, 0.35\%, 0.37\%, 0.34\% \quad (H = 0.5T, 1T, 2T, 3T, 5T) \quad (74)$$

となる。これは、正常状態の抵抗の電界効果と大きさがほぼ等しい。

電界効果と相転移 いま、磁場中の抵抗の温度変化を有限温度では相転移を伴わないフラックス・クリープ・モデルで、ゼロ磁場での抵抗の温度変化を相転移点を持つKT転移で、それぞれ、解析したのであるが、抵抗の電界効果の温度変化をプロットし直してみると、このことを議論してみる。図.6.4-6に抵抗の電界効果の温度変化を、横軸の温度軸を温度の逆数にしてプロットしたグラフを示す。温度の逆数でプロットする事により

低温側を拡大して、相転移と関係の大きい部分を詳細に見ることが出来るためである。また、抵抗の電界効果については、絶対値をとってある。ゲート電圧としては -0.1V と $+0.1\text{V}$ のデータを使ってある。濃い色の丸が正のゲート電圧のデータであり、薄い色の丸が負のゲート電圧のデータである。(a)には磁場の強さ、 0T のデータを示す。このグラフは直線ではない。これは、抵抗の温度変化が、ゼロ磁場では、式(61)に従わないことを反映して、直線にはなっていないのである。しかし、2層膜で見られたようなデータのスプリットは起こっていない。これは、誘電体が弱く、また、超伝導体の厚さも厚いため、電界効果が小さくて違いが見えないためであろう。(b)には磁場の強さ 1T のデータを示し、(c)には磁場の強さ 3T のデータを示す。これらのグラフでは、温度変化は低温においてデータの値が小さくなってばらつくまで直線である。これは、磁場中において、抵抗の温度変化が、熱活性型の式(61)に従うこととコンシステントである。

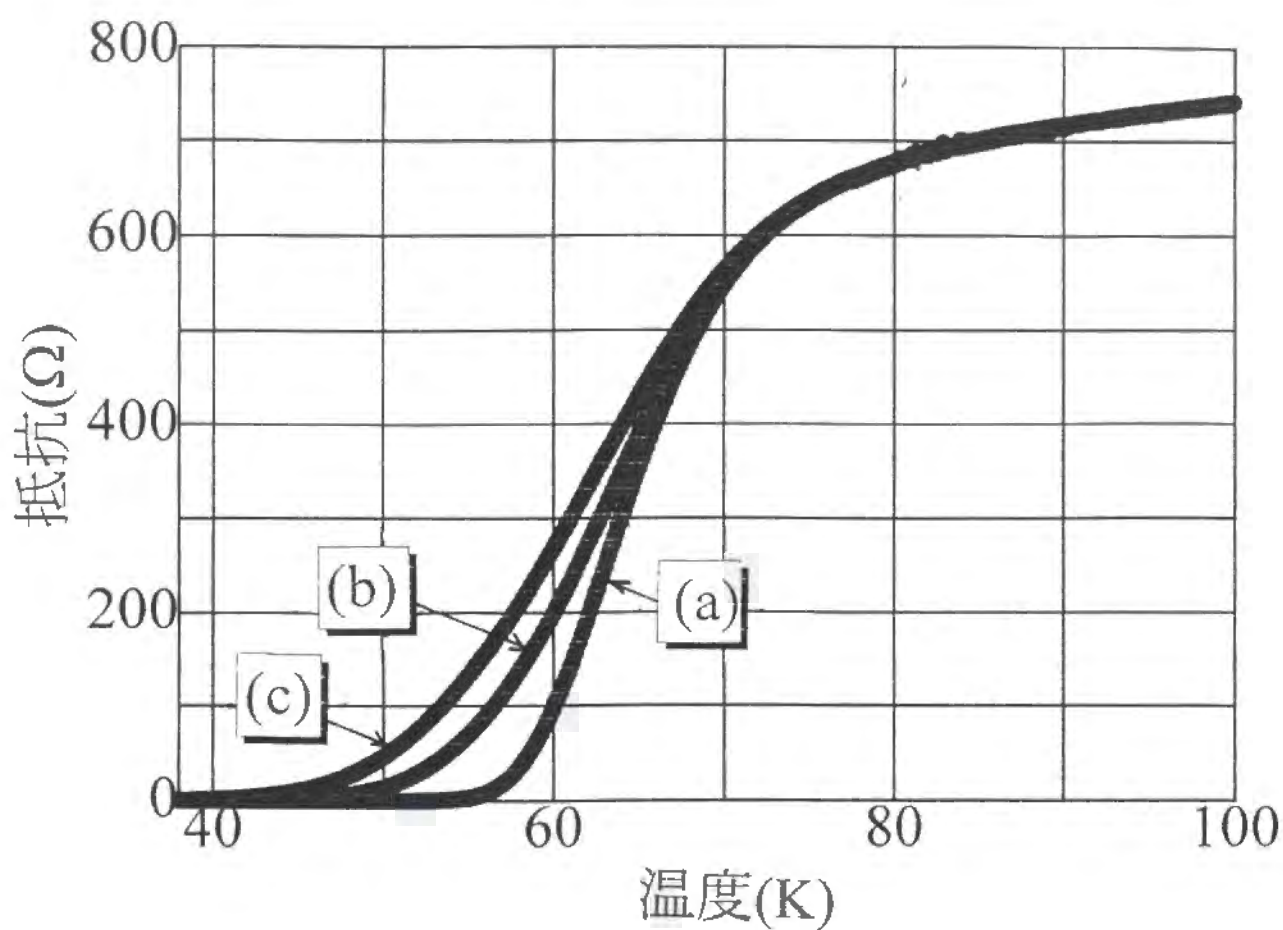


図.6.4-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$
a, b, cは、それぞれ、
 $H=0T, 1T, 3T$ である。

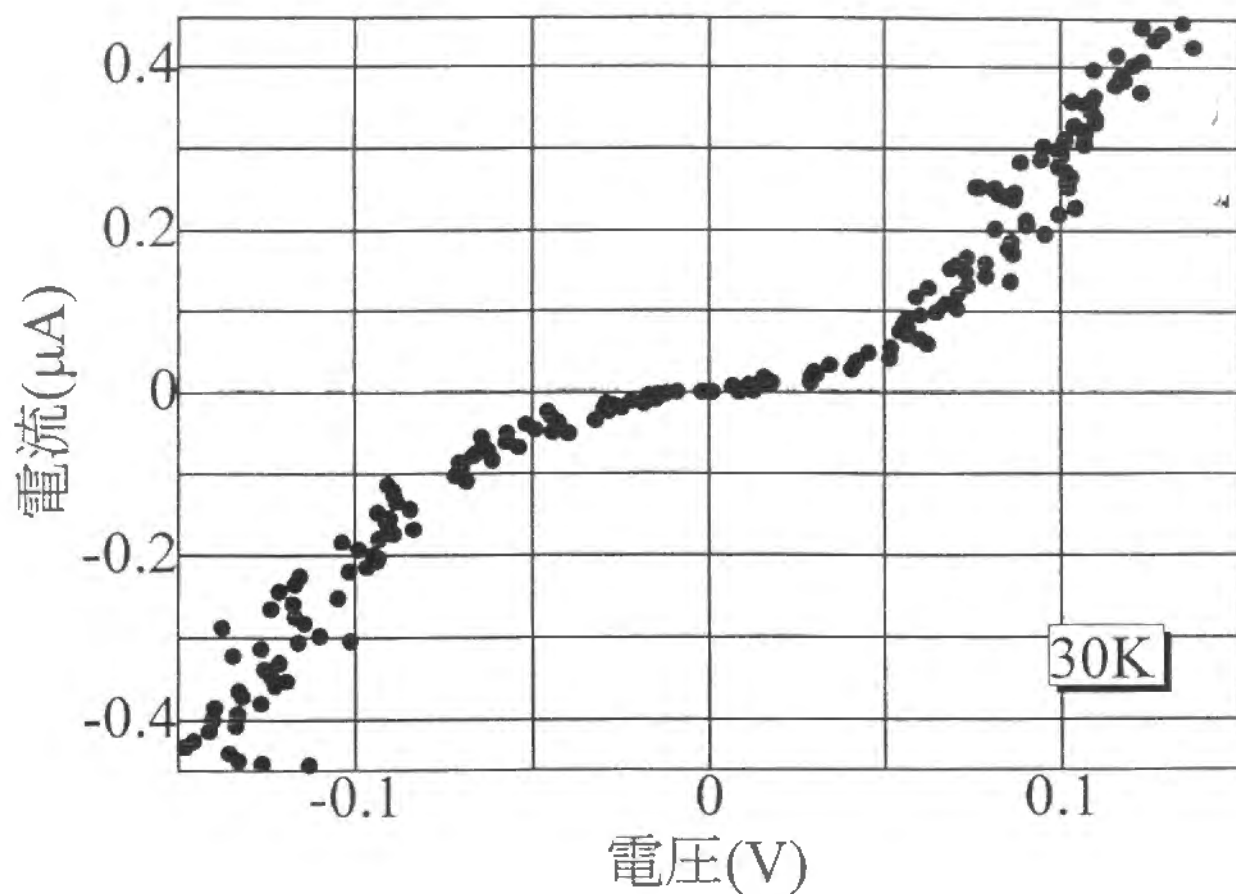
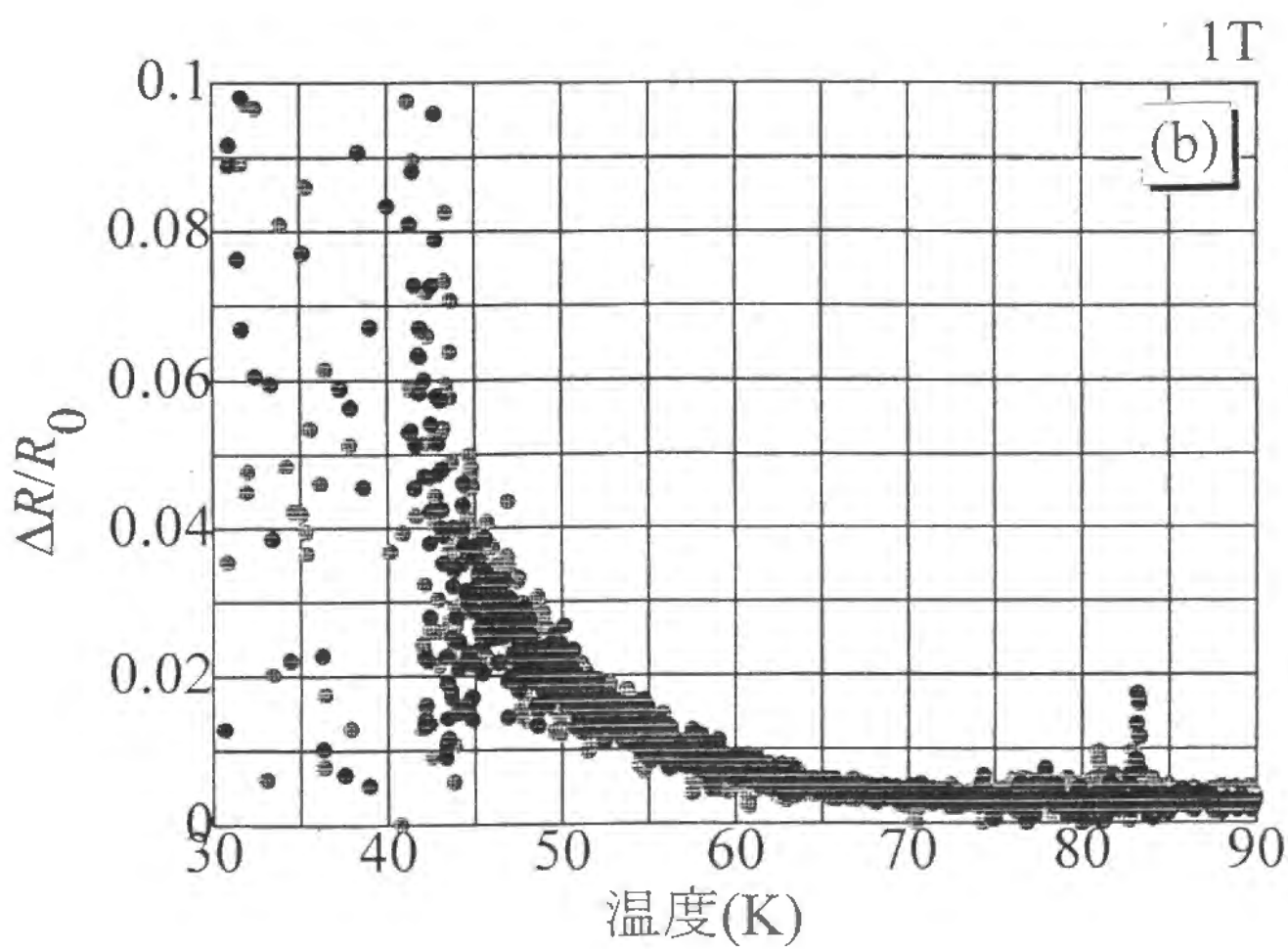
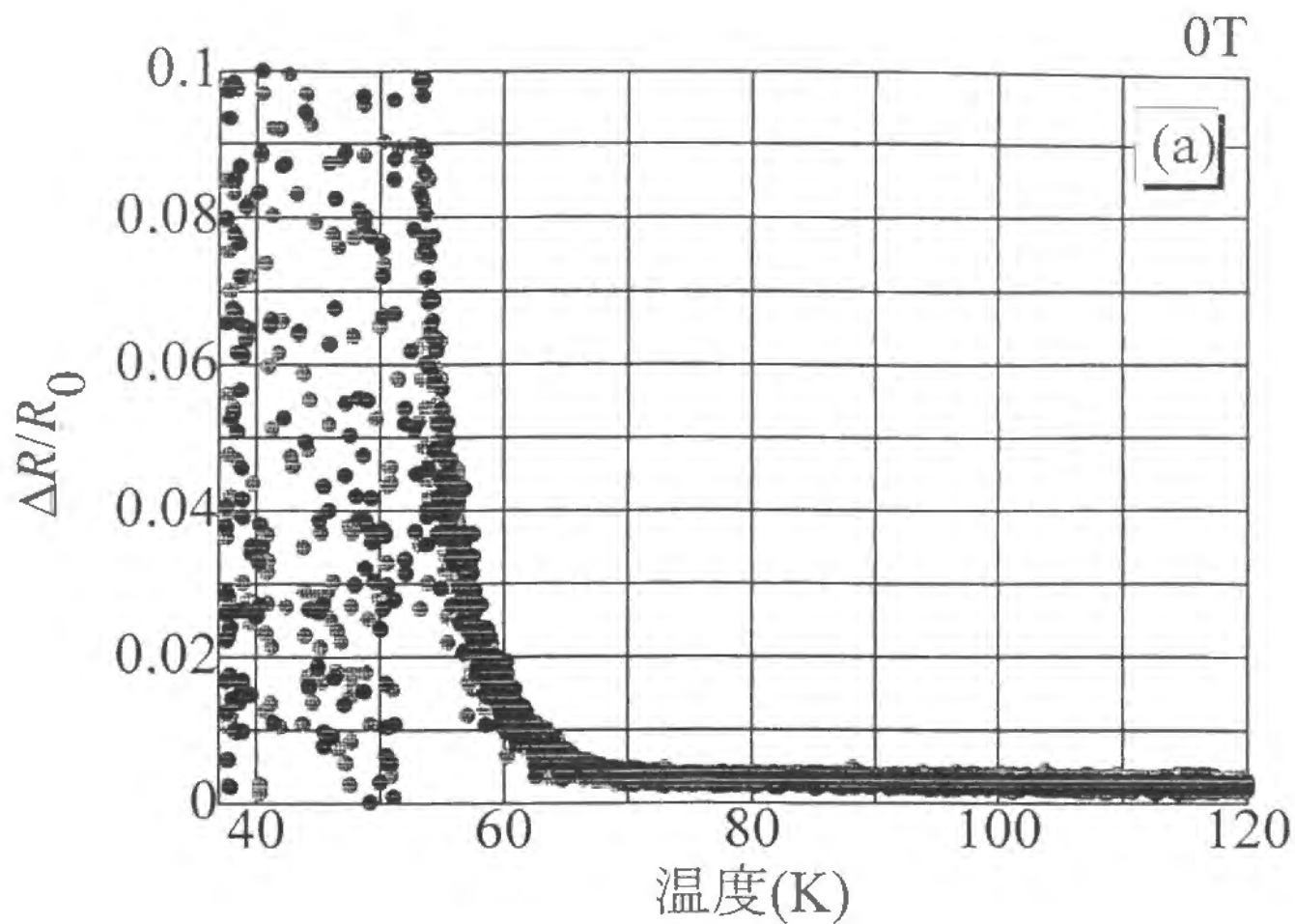


図.6.4-2 誘電体の電流電圧特性
測定温度は、 $T=30\text{K}$ であり、磁場は
かかっていない。



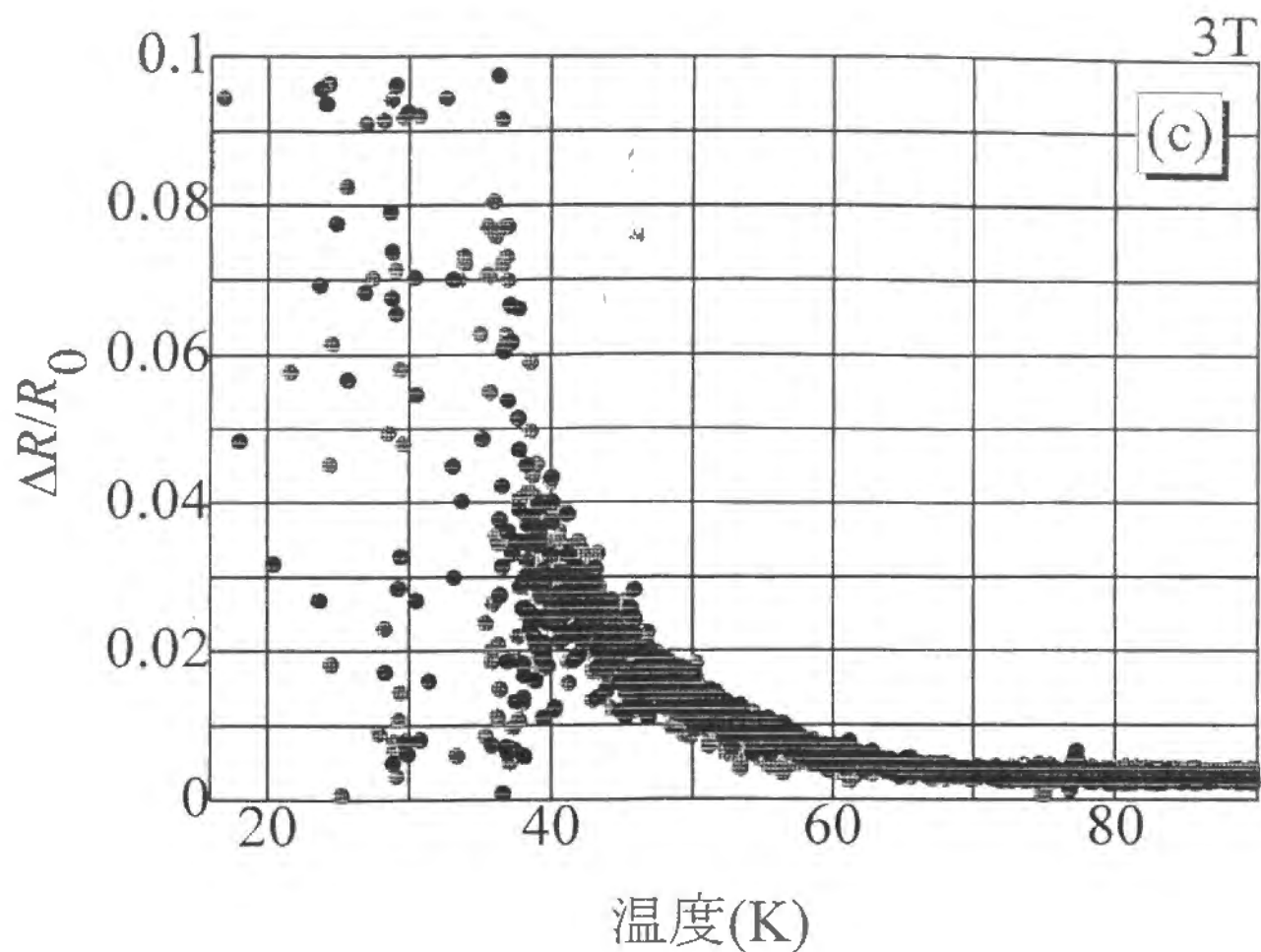


図.6.4-3 抵抗の電界効果の
温度変化

薄い色の○が $V_g = -0.1V$ 、
濃い色の○が $V_g = +0.1V$ である。

(a) $H = 0T$ 、(b) $H = 1T$ 、

(c) $H = 3T$ である。

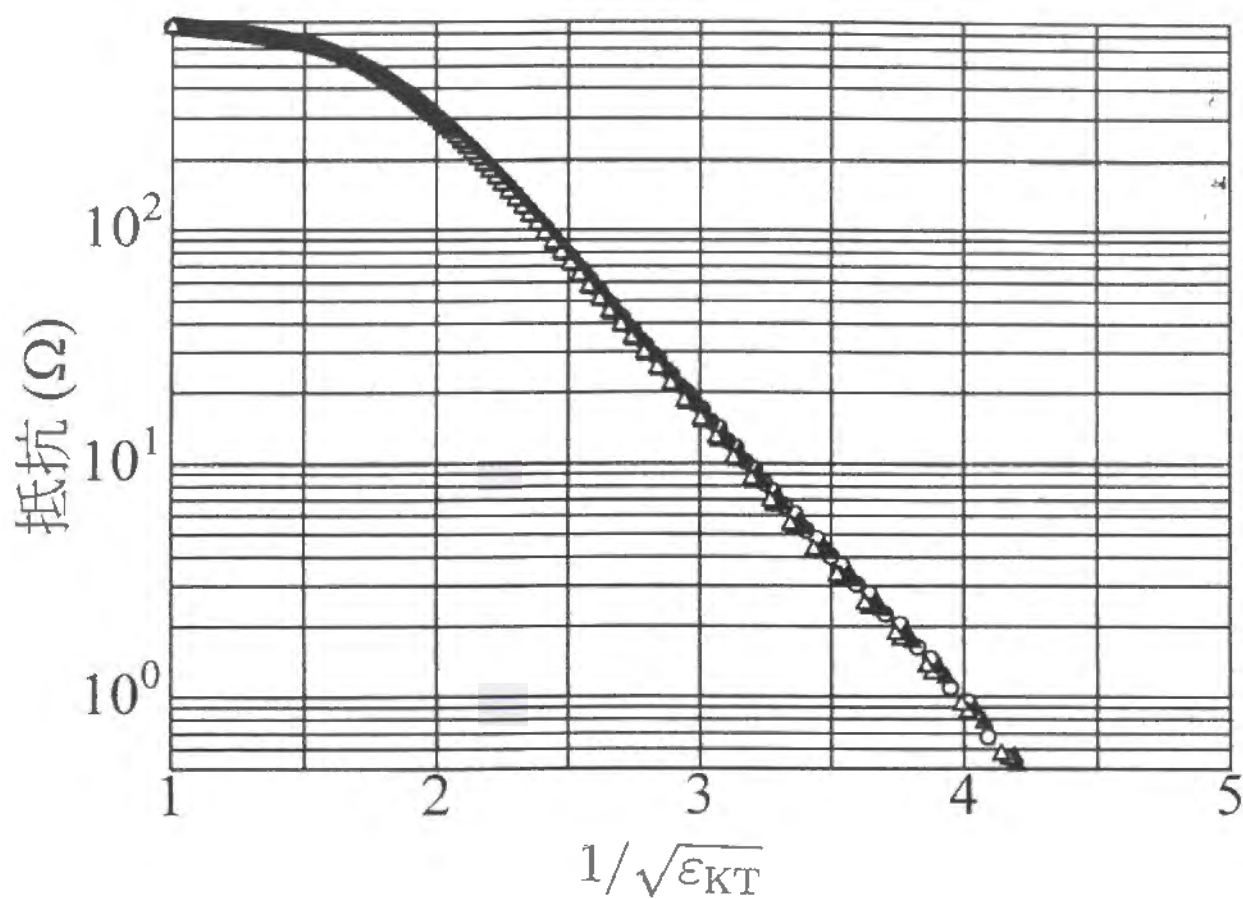


図.6.4-4 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=0T$ であり、
 $\blacktriangle, \circ, \triangle$ はそれぞれ、
 $V_g=-0.1V, 0V, +0.1V$ である。

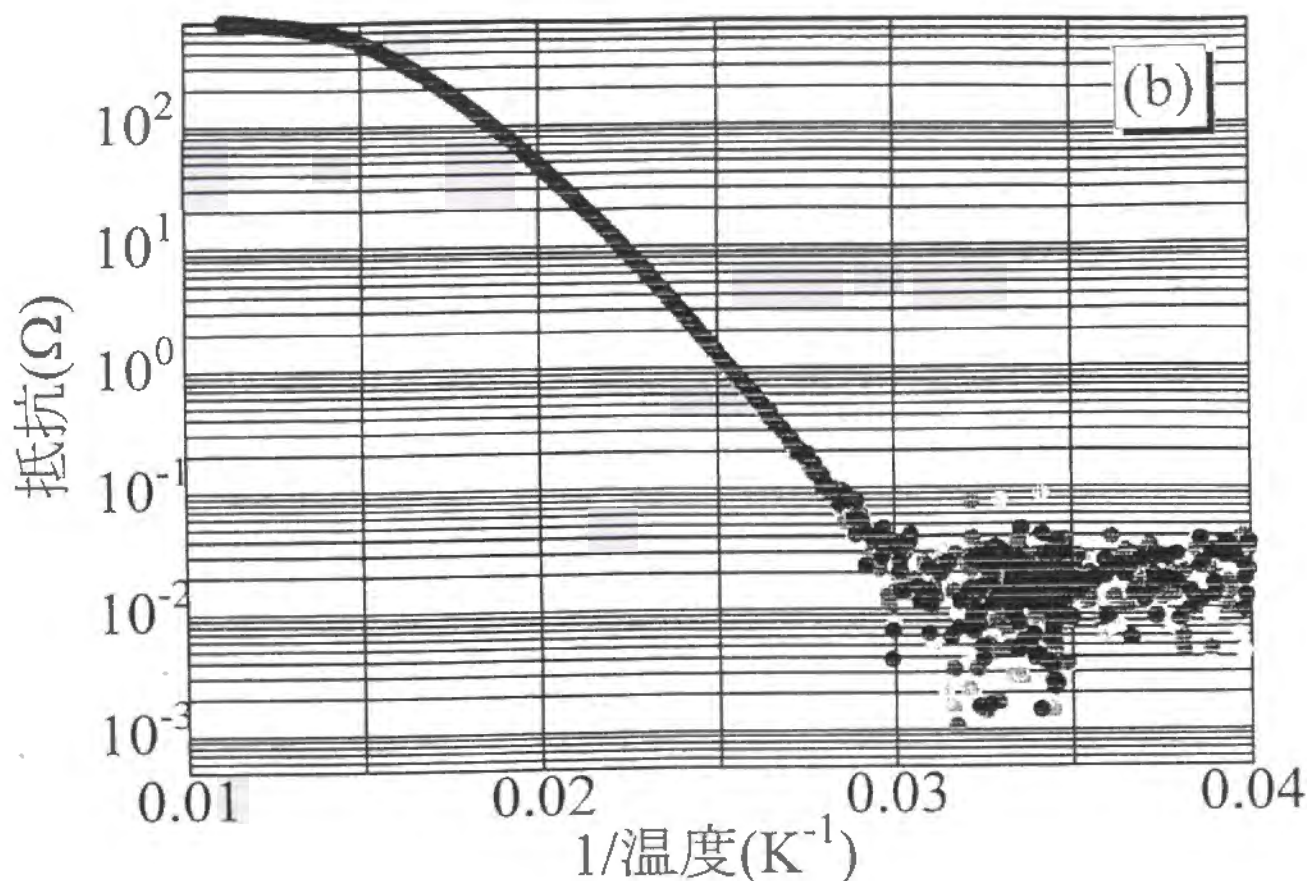
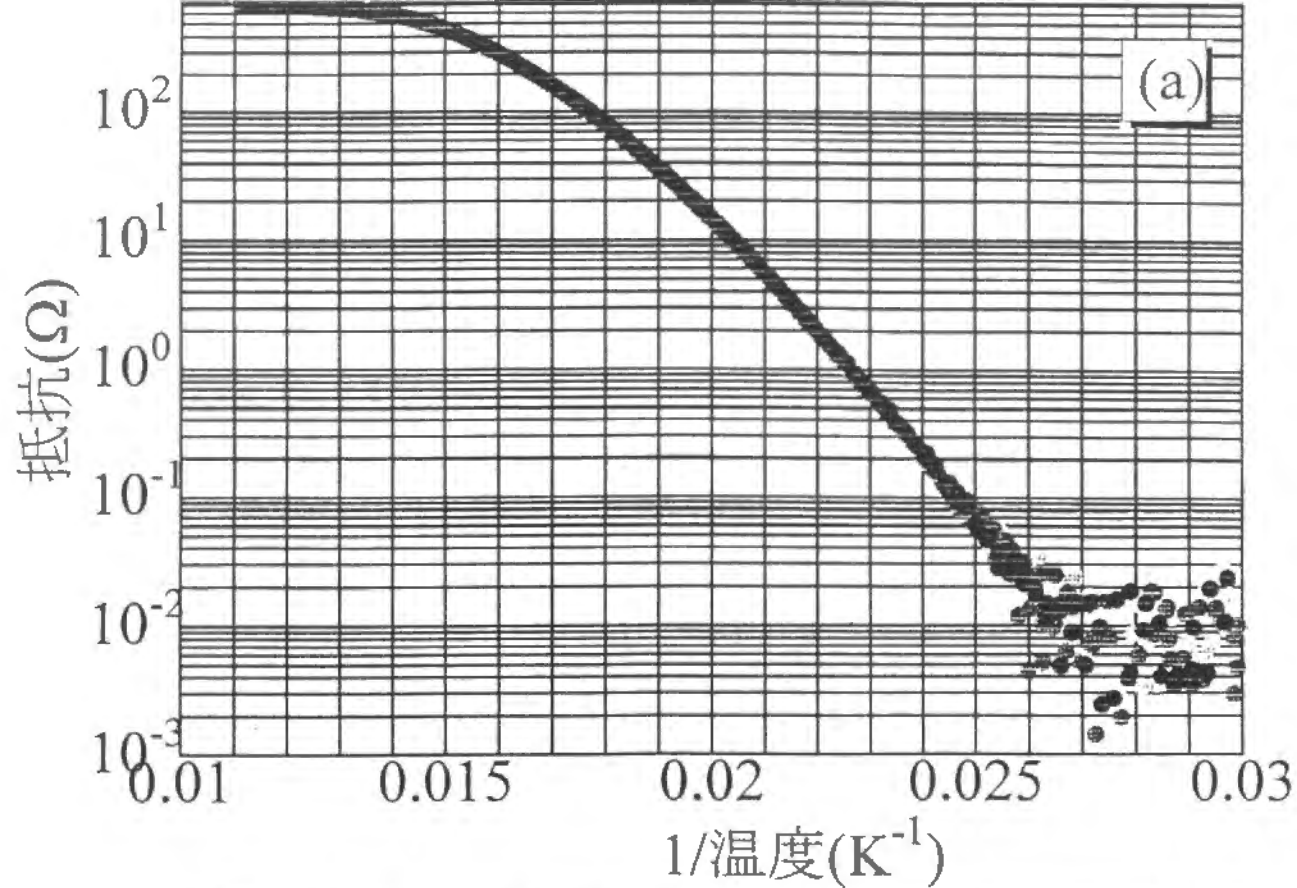
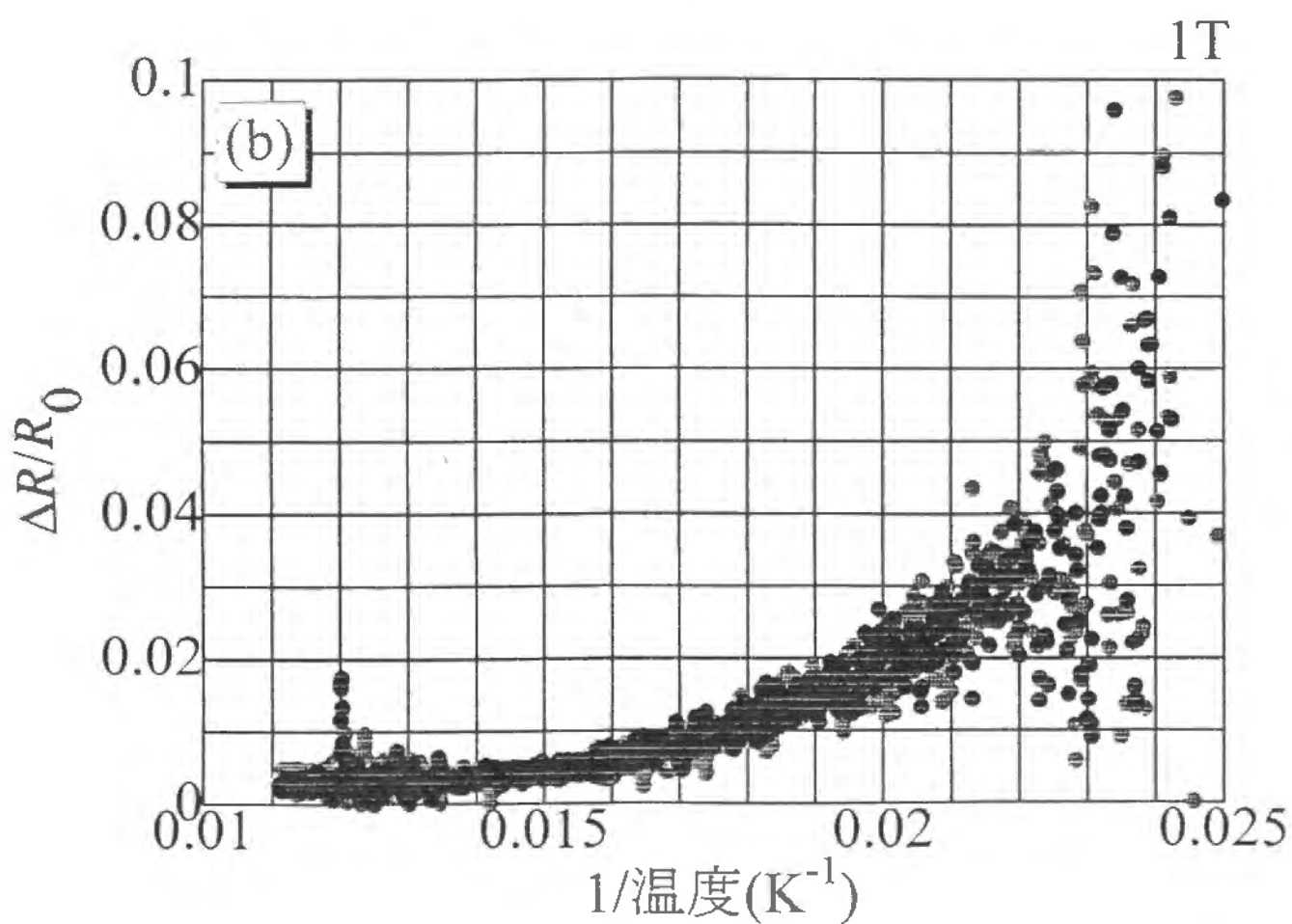
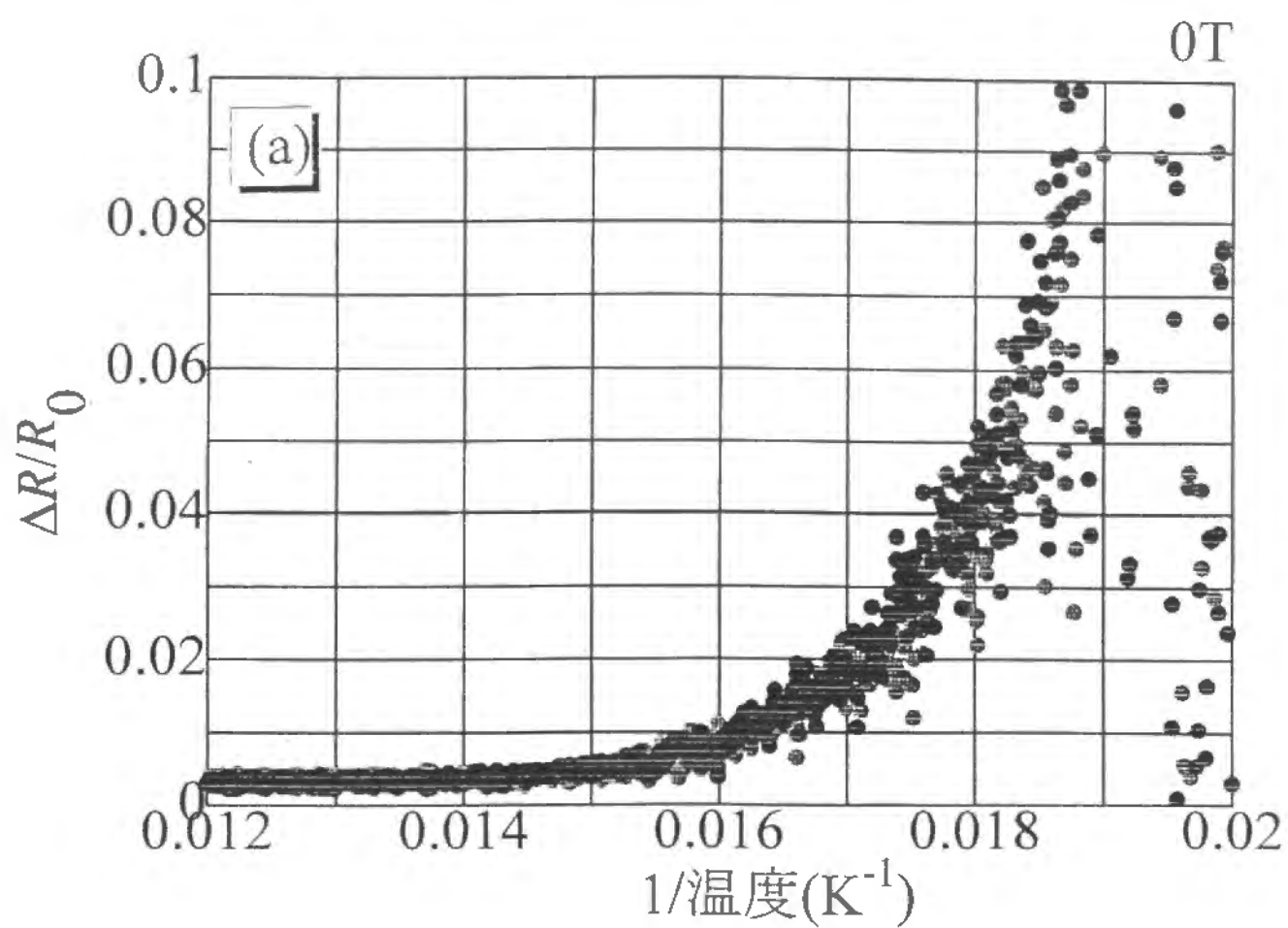


図.6.4-5 抵抗の温度変化

(a), (b)は、それぞれ、 $H=1\text{T}$, 3T で
あり、薄い色の○が $V_g=-0.1\text{V}$ 、
濃い色の○が $V_g=+0.1\text{V}$ である。



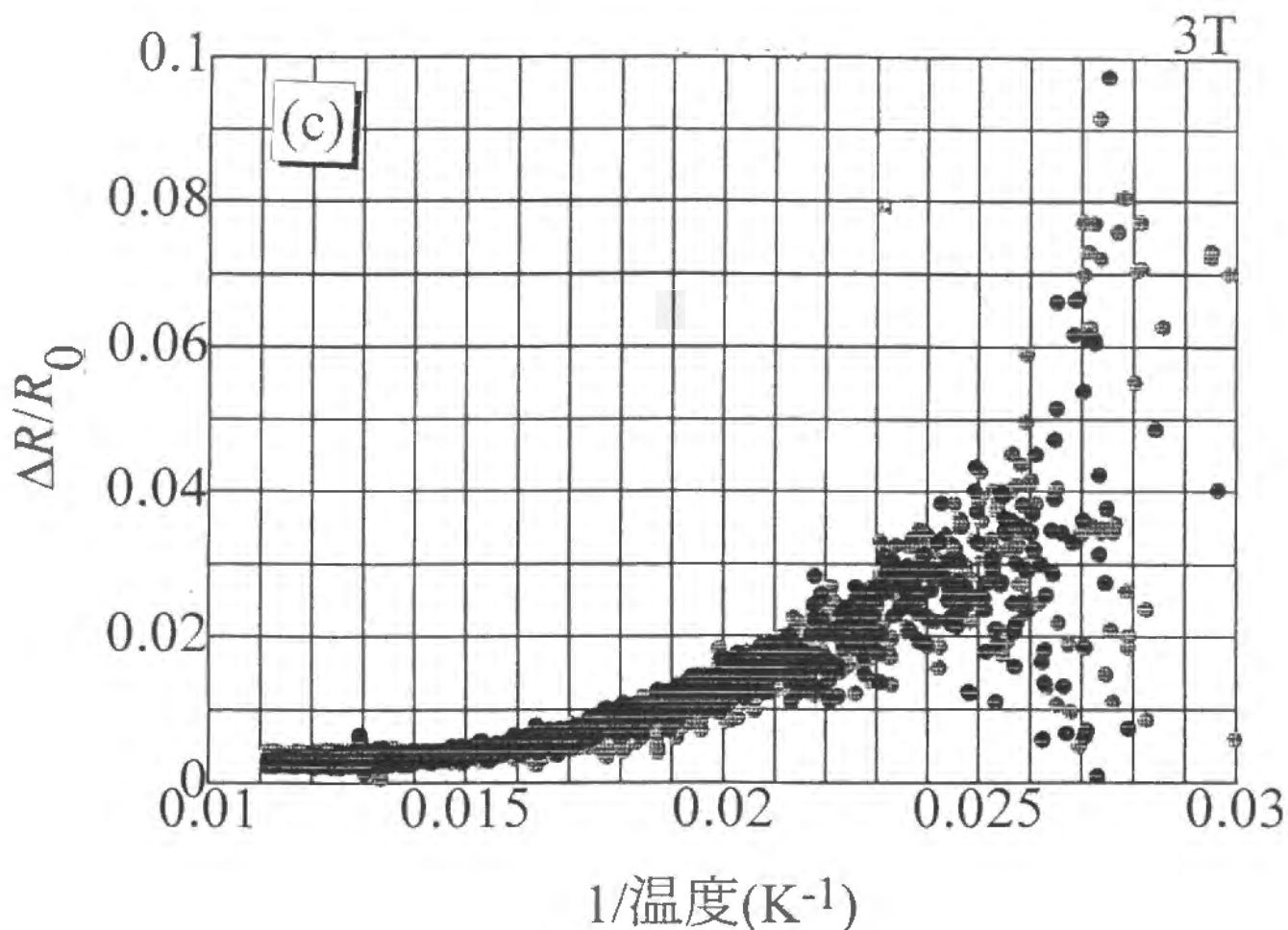


図.6.4-6 抵抗の電界効果の
温度変化

薄い色の○が $V_g=-0.1\text{V}$ 、
濃い色の○が $V_g=+0.1\text{V}$ である。

(a) $H=0\text{T}$ 、(b) $H=1\text{T}$ 、
(c) $H=3\text{T}$ である。

6.5 4層膜（試料5）

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に PrBCO を6層積み、その上に YBCO 4層膜が積層された試料である。その上には、保護膜として SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されていて、誘電体として、 SrTiO_3 が 1800\AA 積まれている。この場合、誘電体の蒸着は、1つの蒸発源では無理なので、2つの蒸発源を使い、1つの蒸発源では 900\AA の厚さの誘電体を蒸着した。また、電極は白金電極が 400\AA 蒸着されている。まず試料の特性について述べた後、正常状態の抵抗の電界効果、ゼロ磁場における KT 転移の電界効果、磁場中におけるピンニング・エネルギーの電界効果について述べる。

また、 PrBCO と YBCO と SrTiO_3 保護膜の蒸着は 680°C で行い、誘電体の蒸着温度は、 690°C で行った。酸素の吹き付け方向は、図.3-1 の平面図の右側からである。ここでは、 PrBCO 膜と YBCO 膜の1層分の膜厚計の読みとしては、 20\AA を使った。マスクには、3章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。

4端子測定用の足の抵抗は、外側の2本が室温で $10\text{k}\Omega$ 程度、 77K で $5\text{k}\Omega$ 程度だったが、内側の2本は、室温で $8\text{k}\Omega$ 程度、 77K で $5\text{k}\Omega$ 程度だった。この抵抗は、温度が下がるにつれ一度減少したのち、また増大し、少し大きな値であった。

誘電体の室温での膜厚方向の抵抗は、 $50\text{k}\Omega$ だった。また、 4.2K において、リーク電流が $0.1\mu\text{A}$ になるゲート電圧は、 0.18V であった。

抵抗の測定は $0.2\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.6.5-1 に示す。ゲート電圧はかかっていない。ここでは、磁場の強さとして、 0T 、 1T 、 3T をプロットしたが、磁場が強くなるにつれて、抵抗の温度変化はゆるやかになっていく。

次に、抵抗の電界効果の温度変化をみてみよう。図.6.5-2 に、抵抗の電界効果による変化を、ゲート電圧がかかっていないときの抵抗で規格化した量 $\Delta R/R_0$ の絶対値を温度についてプロットして示す。この図では、ゲート電圧が $+0.15\text{V}$ のときの抵抗の変化から求めた量をプロットした。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で、抵抗は下がり、正のゲート電圧で、抵抗は増大していた。磁場の強さについては、 0T 、 1T 、 3T をプロットした。高温では、抵抗がある程度減少したところまで、この量はほとんど変化していないが、低温側で増大している。 $\Delta R/R_0$ が一定値を取る領域であるが、ここでは、抵抗の電

界効果による変化は、正常状態での抵抗の変化率と等しいのである。一定値より、正常状態における抵抗の変化率は、ゲート電圧 0.15V に対して、0.33%であることがわかる。

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.33\% \quad (75)$$

Kosterlitz-Thouless 転移 さて、ゼロ磁場での抵抗の温度変化を KT 転移で解析しよう。式 (59) で、フィットし KT 転移の転移温度を求める。この KT 転移の転移温度を使って、KT のスケーリング・プロットをしてみよう。つまり、縦軸は抵抗の対数を取り、横軸に $1/\sqrt{\epsilon_{KT}}$ をとってプロットする。これを、図.6.5-3 に示す。このスケールの取り方をして抵抗の温度変化をプロットすると、KT 転移の式に従っている場合は、直線になる。グラフを見ると、低温側ではかなり直線にのっていることがわかる。ここには、ゲート電圧が、それぞれ、-0.15V、0V、+0.15V のデータをプロットしたのであるが、それぞれ、独立に式 (59) でフィットして、もとめた KT 転移の温度を使っている。その値は、ゲート電圧 -0.15V、0V、+0.15V にたいして、それぞれ、55.90K、55.72K、55.55K である。ここで求めた KT 転移の転移温度を用いて、グラフが直線になるということは、ゲート電圧がかかっているときの抵抗の温度変化も、KT 転移温度の違う KT 転移の抵抗の式に乗ることを示している。つまり、電界効果によって、KT 転移の転移温度が変化したのである。KT 転移の温度変化の方向は、負のゲート電圧では、KT 転移の転移温度は上昇し、正のゲート電圧では、KT 転移の転移温度は下がっている。ゲート電圧 $\pm 0.15V$ に対する KT 転移の温度の電界効果による変化率の絶対値を平均値をとって算出すると、

$$\frac{\Delta T_{KT}}{T_{KT0}} = 0.31\% \quad (76)$$

となる。これは、正常状態の抵抗の電界効果と大きさがほぼ等しい。

フラックス・クリープ 電界効果によるピンニング・エネルギーの変化を求めてみよう。式 (61) で、抵抗の温度変化をフィットして求める。まず、各磁場における、抵抗の温度変化をアーレニウス型プロットする。つまり、縦軸を対数スケールの抵抗のプロットし、横軸を温度の逆数でプロットするのである。図.6.5-4 に磁場の強さ、1T と 3T のデータを、ゲート電圧の大きさとして -0.15V、+0.15V で示す。黒い色の記号が負のゲート電圧で

のデータであり、白色の記号が正のゲート電圧でのデータである。このグラフの低温側での直線の傾きがもとめる T_u である。磁場の強さが 1T のとき、この値を最小 2 乗法によって求めると、ゲート電圧が -0.15V、+0.15V であるときの、ピンニング・エネルギー T_u はそれぞれ、1491K、1477K である。また、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネルギーは、1484K である。同じように、磁場の強さが 3T のとき、この値を最小 2 乗法によって求めると、ゲート電圧 -0.15V、+0.15V に対して、ピンニング・エネルギー T_u はそれぞれ、1054K、1046K である。また、ゲート電圧のかかっていないときのピンニング・エネルギーは、1050K である。負のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは大きくなり、正のゲート電圧で、ピンニング・エネルギーは小さくなっている。

以上をまとめると、ピンニング・エネルギーの電界効果による変化の変化率は、磁場によってはほとんど変わらないことがわかる。ここまでの解析により、ピンニング・エネルギーの電界効果による変化は、ゲート電圧 $\pm 0.15V$ に対して平均値をとって、

$$\frac{\Delta T_u}{T_{u_0}} = 0.47\%, 0.38\%, 0.34\% \quad (H = 1T, 3T, 5T) \quad (77)$$

となる。これは、正常状態の抵抗の電界効果と大きさがほぼ等しい。

電界効果と相転移 いま、磁場中の抵抗の温度変化を有限温度では相転移を伴わないフラックス・クリープ・モデルで、ゼロ磁場での抵抗の温度変化を相転移点を持つ KT 転移で、それぞれ、解析したのであるが、抵抗の電界効果の温度変化をプロットし直して見ることによって、このことを議論してみる。図.6.5-5 に抵抗の電界効果の温度変化を温度軸を温度の逆数にしてプロットしたグラフを示す。温度の逆数でプロットする事により低温側を拡大して、相転移と関係の大きい部分を詳細に見ることが出来るためである。また、抵抗の電界効果については、絶対値をとってある。ゲート電圧として -0.15V と +0.15V のデータを使ってある。濃い色の円が正のゲート電圧のデータであり、薄い色の円が負のゲート電圧のデータである。(a) には磁場の強さ、0T のデータを示す。このグラフは直線ではない。これは、抵抗の温度変化が、ゼロ磁場では、式 (61) に従わないことを反映して、直線にはなっていないのである。しかし、2 層膜で見られたようなデータのスプリットは起こっていない。これは、誘電体が弱く、また、超伝導体の厚さも厚いため、電

界効果が小さくて違いが見えないためであろう。(b) には磁場の強さ 1T のデーターを示し、(c) には磁場の強さ 3T のデーターを示す。これらのグラフでは、温度変化は低温においてデーターの値が小さくなってばらつくまで直線である。これは、磁場中において、抵抗の温度変化が、熱活性型の式 (61) に従うこととコンシステントである。

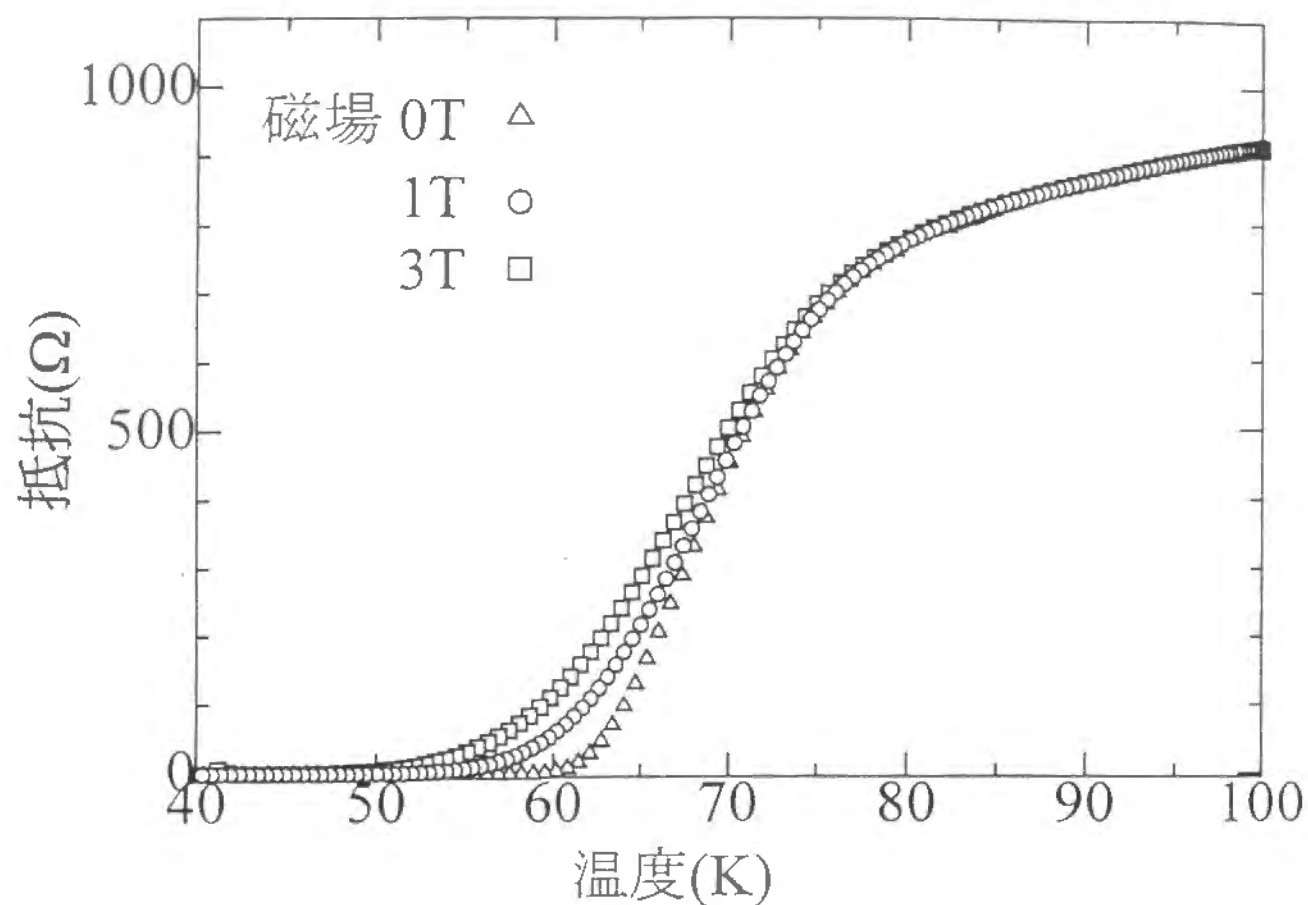


図.6.5-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$
△, ○, □は、それぞれ、
 $H=0T, 1T, 3T$ である。

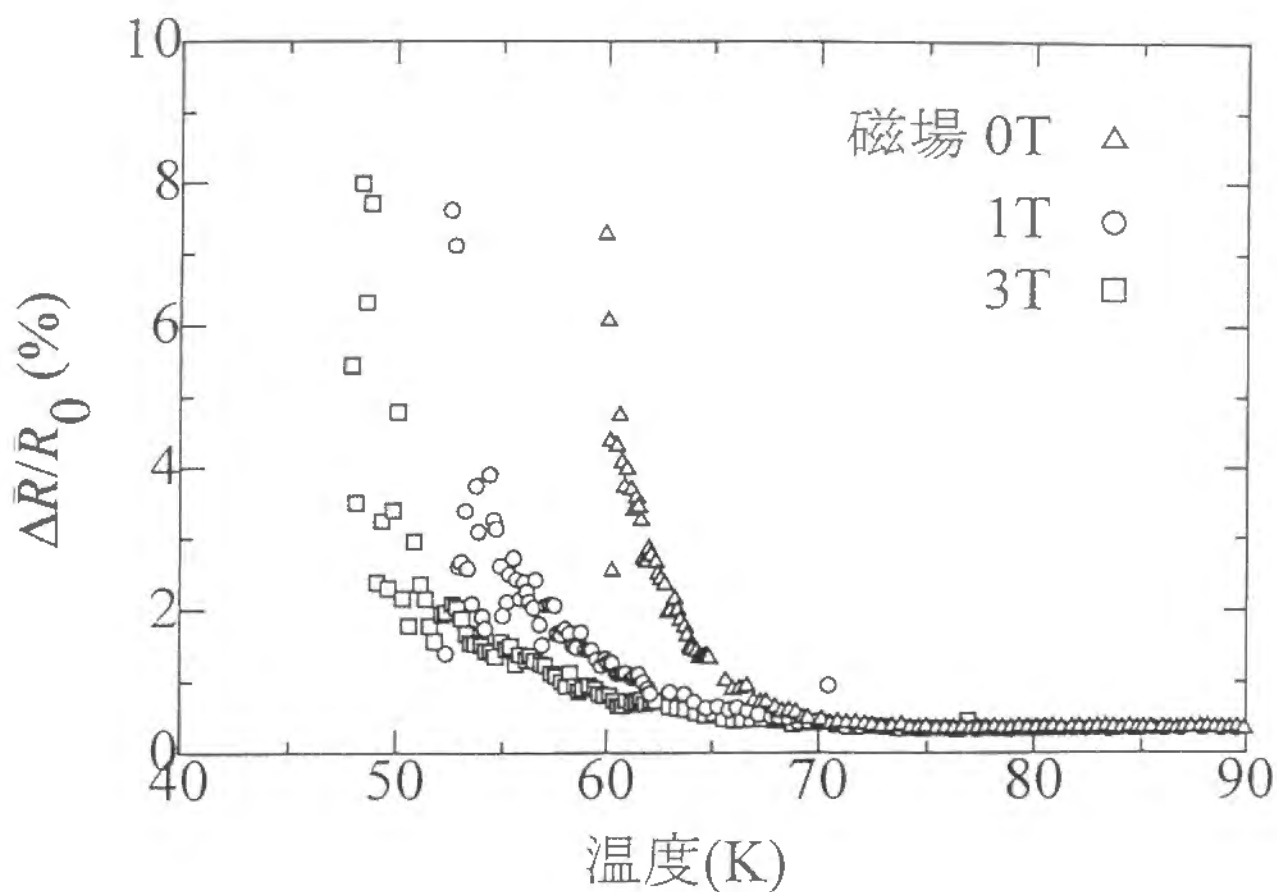


図.6.5-2 抵抗の電界効果の
温度変化

ゲート電圧は $V_g = +0.15\text{V}$ である。

△は $H=0\text{T}$ 、○は $H=1\text{T}$ 、

□は $H=3\text{T}$ である。

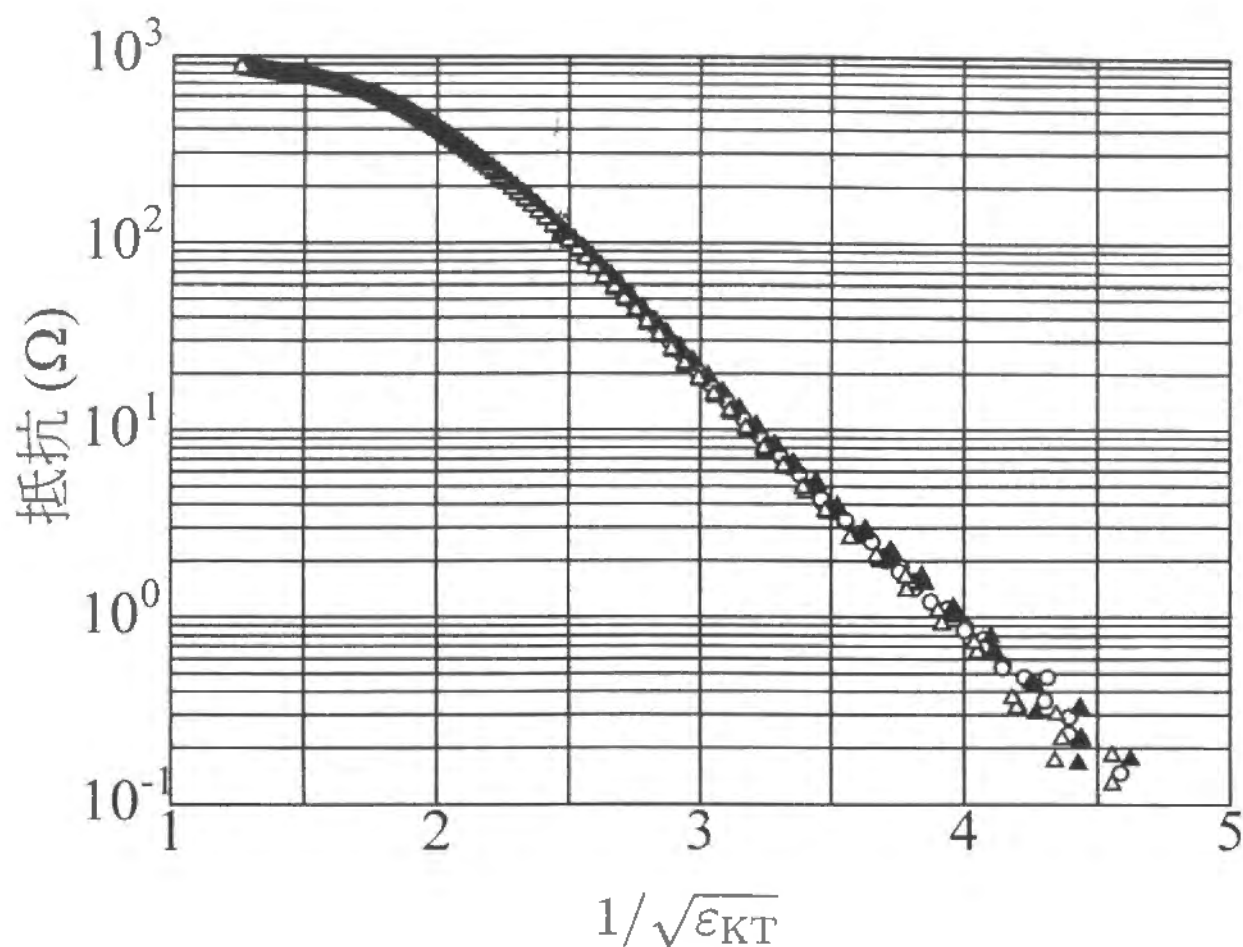


図.6.5-3 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=0T$ であり、
 ▲, ○, △はそれぞれ、
 $V_g=-0.15V, 0V, +0.15V$ である。

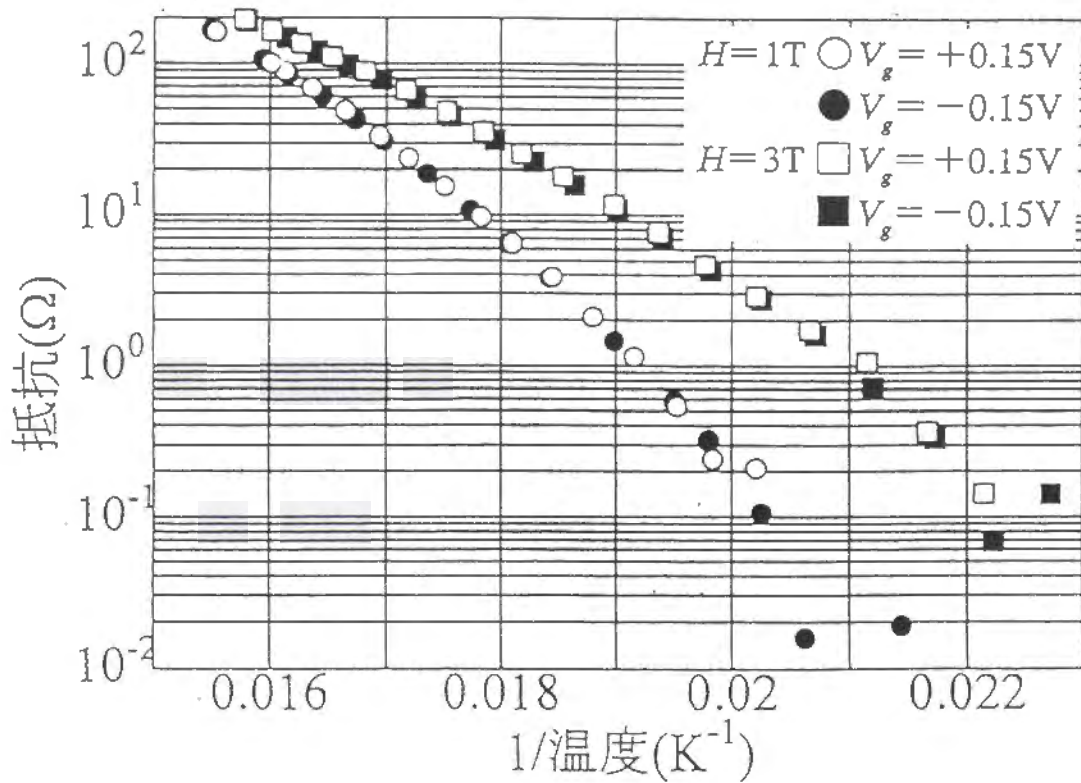
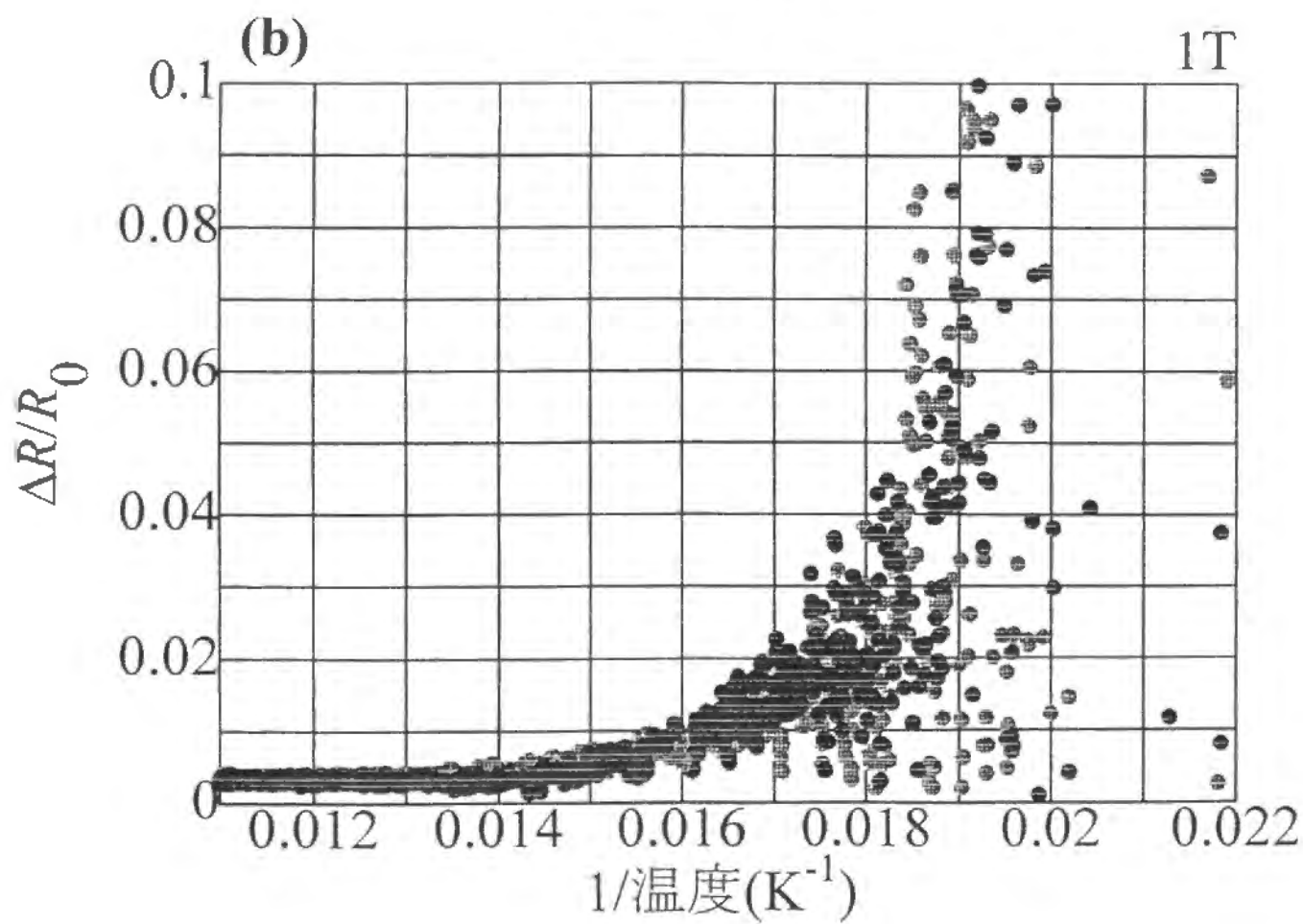
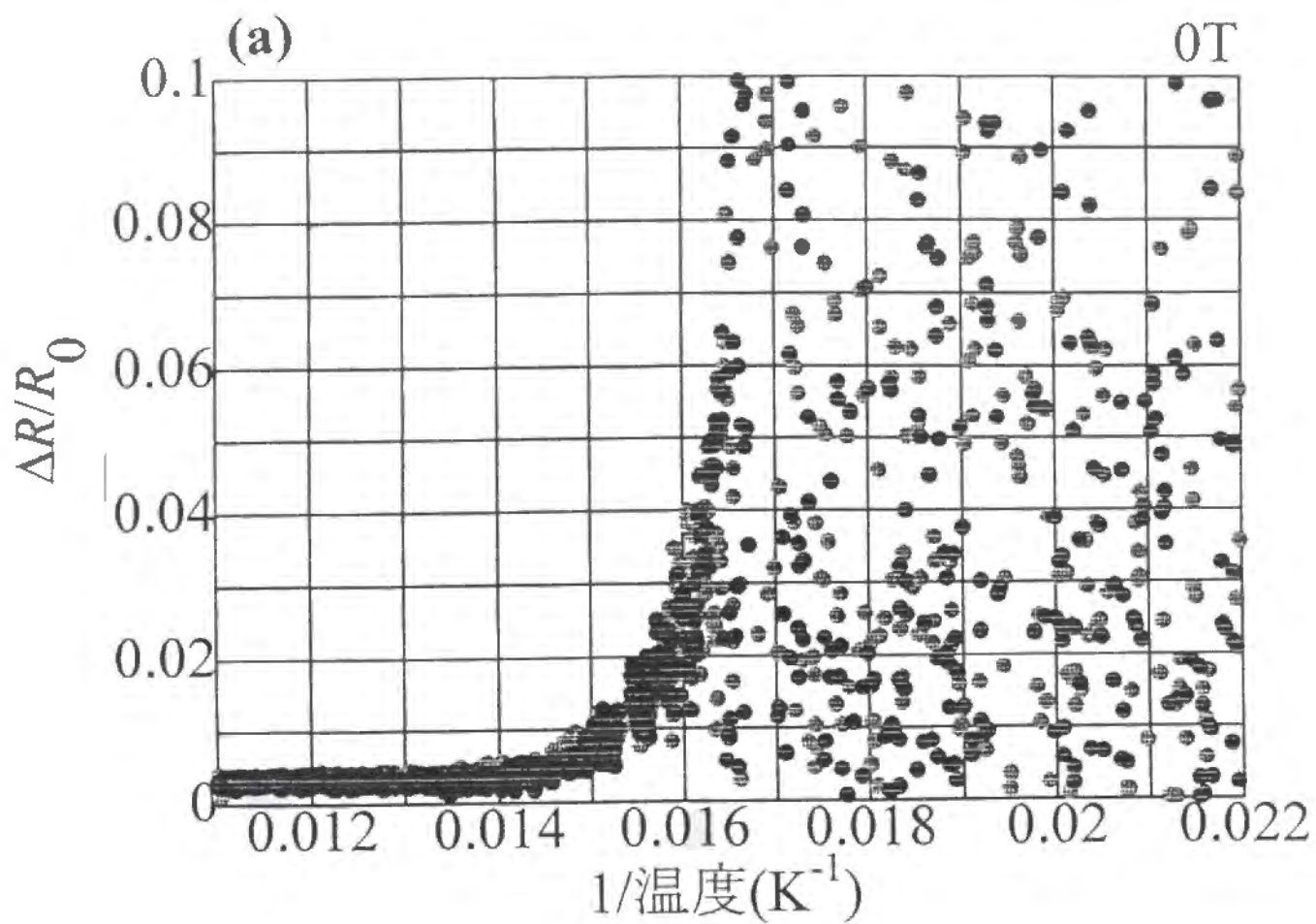


図.6.5-4 抵抗の温度変化

○, □は、それぞれ、 $H=1\text{T}$, 3T で
あり、白抜きが $V_g=+0.15\text{V}$ 、
黒色が $V_g=-0.15\text{V}$ である。



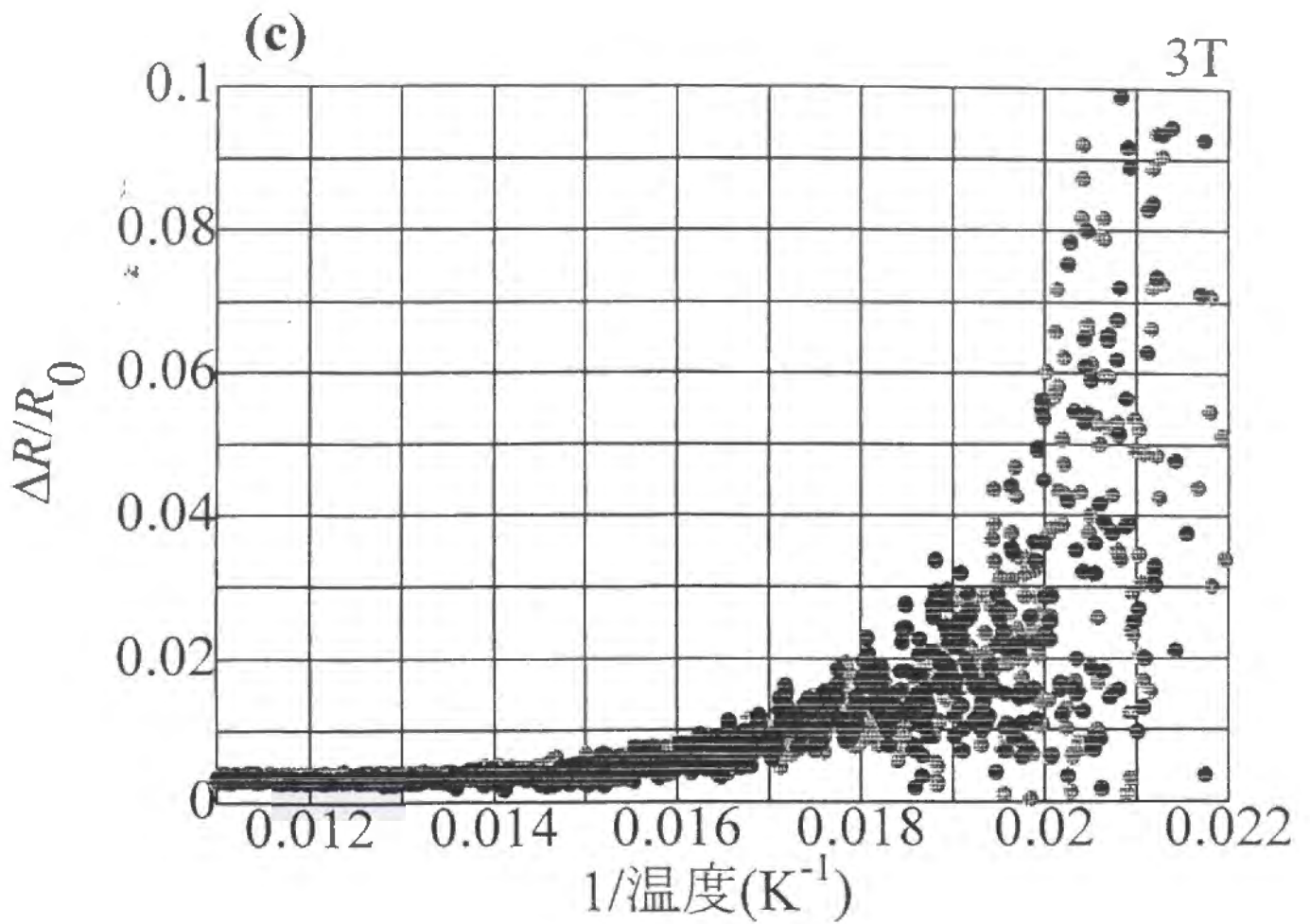


図.6.5-5 抵抗の電界効果の
温度変化

薄い色の○が $V_g = -0.15V$ 、
濃い色の○が $V_g = +0.15V$ である。

(a) $H = 0T$ 、(b) $H = 1T$ 、

(c) $H = 3T$ である。

7 電界効果の膜厚依存性

この章では、電界効果の膜厚に対する依存性を議論しよう。その後で、膜厚を変えた場合の各物理量の相関関係を示し、電界効果によって超伝導体中で変化したキャリアー数との比較を行う。ここで扱う量は、正常状態の抵抗の電界効果と KT 転移の転移温度の電界効果とピンニング・エネルギーの電界効果であり、平均場理論の転移温度の電界効果と臨界電流の電界効果等については議論しない。前章で述べた試料以外の試料については、付録にまとめてある。ここでは、一部は付録の結果を利用する。抵抗の電界効果については、総ての試料について議論する。しかし、付録 A で述べた試料については、かけることの出来たゲート電圧が弱くて、抵抗の小さい温度範囲でのデータの詳細な解析に耐えなかったり、あるいは、超伝導転移が、ゼロ抵抗を達成できなかったり、2 段転移であったりしたので、低い抵抗のデータを解析しないとイケない、KT 転移の転移温度の電界効果やピンニング・エネルギーの電界効果については議論しない。そのため、正常状態での抵抗における電界効果だけを議論する。また、付録 B で述べた試料については、マスク・パターンの関係で、面方向に対して試料全体にキャリアー変化が起きているわけではなく、このことが原因で、2 種類の成分が試料の中に存在し、超伝導状態での解析は出来ない。そのため、この節の試料についても、KT 転移の転移温度の電界効果は議論しない。また、磁場中での測定は行っていないので、ピンニング・エネルギーの電界効果についても議論しない。そのため、正常状態での抵抗における電界効果だけを議論する。このとき、正常状態の抵抗の電界効果においては、マスクパターンに起因する 2 種類の成分が存在するために、規格化する抵抗の方に余分な項が入るが、それは、面積比から補正した。付録 C の 1 節で述べた試料については、超伝導転移が転移が 2 段以上であるので、この節の試料についても、低い抵抗のデータを解析しないとイケない、KT 転移の転移温度の電界効果やピンニング・エネルギーの電界効果については議論しない。そのため、正常状態での抵抗における電界効果だけを議論する。そのため、正常状態の抵抗の電界効果については、1 層膜から、10 層膜までのデータについて述べるが、KT 転移の転移温度の電界効果と、ピンニング・エネルギーの電界効果については、2 層膜から、4 層膜までのデータを使う。

個々のデータは、それぞれ違ったキャリアー数の変化でデータを示してあるので、こ

ここで、誘電体にたまった電荷の大きさをそろえて表にしたものを、表.7-1 に示す。電荷の量は、 $4.27\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。この電荷の量は、6章の1節で述べた試料における電界効果のデーターに対応した電荷の量である。ここでは、付録Bの試料については、上記の補正を施してある。さらに、この表を、試料の膜厚を横軸にとりプロットしたものを、図.7-1 に示す。ただし、ピンニング・エネルギーの電界効果については、磁場依存性がほとんどないことから、総てをプロットしているわけではなく、磁場の強さとして、1T と 3T と 5T のデーターをプロットした。このグラフを見ると、電界効果は、膜厚に逆比例しているように見える。

次に、KT 転移の転移温度の電界効果と正常状態での抵抗の電界効果との関係と、ピンニング・エネルギーの電界効果と正常状態での抵抗の電界効果との関係を調べる。ここで、次の量 α_{KT} と α_u を定義する。

$$\frac{\Delta T_{KT}}{T_{KT_0}} = -\alpha_{KT} \frac{\Delta R_n}{R_{n_0}} \quad (78)$$

$$\frac{\Delta T_u}{T_{u_0}} = -\alpha_u \frac{\Delta R_n}{R_{n_0}} \quad (79)$$

図.7-2 に、正常状態の抵抗の電界効果に対する係数である、 α_{KT} と α_u の、その膜厚依存性を示す。(a) が、 α_{KT} であり、(b) が α_u である。 α_u に関しては磁場依存性がほとんどないことから、磁場の種類としては、測定した総ての磁場でのデーターをプロットすることはやめて、1T と 3T と 5T のデーターのみをプロットした。この図を見ると、これらの係数は、膜厚に依存しないことがわかる。また、大きさとしては、だいたい1である。そのため、これらの量は、正常状態の抵抗の電界効果と同じ原因で起きていると考えられる。

まず、超伝導体中で一様にキャリアーが変化しているという場合を考える。膜厚が遮蔽距離よりも短い場合はこの状態になる。正常状態の抵抗の電界効果を考えよう。電界効果による抵抗と電気伝導度の変化がともに小さいとき、次の式が成り立つ。

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n_0}} = -\frac{\Delta \sigma_n}{\sigma_{n_0} + \Delta \sigma_n} \simeq -\frac{\Delta \sigma_n}{\sigma_{n_0}} \quad (80)$$

そこで、電気伝導度の電界効果を考えよう。自由電子モデルをつかうと、金属の電気伝導度は、

$$\sigma_n = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (81)$$

と与えられる。ここで、 m は電子の質量であり、 e は電子の電荷である。また、 n は電子の数密度、すなわち、キャリアーの数密度である。また、 τ は電子の衝突時間である。この式より、正常状態の電気伝導度は、キャリアーの数密度に比例し、電界効果によって、試料中のキャリアー数が変化させられて、キャリアー数密度が変わるから、電気伝導度が変化すると考えることが出来るのである。

さて、ゲート電圧 V_g をかけたときには、コンデンサーには、その静電容量を C として、 $Q = CV_g$ のチャージ Q がたまる。このチャージ量と等しくなるだけの電荷が超伝導体層と誘電体層の境界の層にたまる。そのため、キャリアー数が対応した数だけ、超伝導体層の中で変化させられると考えて、単位面積当たりのキャリアーの変化する数 ΔN は、

$$\Delta N = \frac{CV_g}{eS} = \frac{\epsilon_e \epsilon_0 V_g}{ed_q} \quad (82)$$

と与えられる。ここで、 d_q は誘電体の厚さであり、 S は試料の面積である。また、 ϵ_e は誘電体の比誘電率であり、 ϵ_0 は真空中の誘電率である。蒸着によって作られた BaTiO_3 を誘電体として使った試料と、スパッタによって作られた SrTiO_3 を誘電体とする試料では、その静電容量は測定されている。また、蒸着によって作られた SrTiO_3 を誘電体とする試料については、その絶対値はリーク電流のために測ることが出来なかったが、電界効果の量は、誘電体にたまった電荷の量によって一義に決まると考えて、付録 B で述べた BaTiO_3 を誘電体とする試料と比べることにより、その比誘電率が求められている。

ここでは、6.1 節で述べた試料で、 ΔN を求めてみよう。この試料では、 $\epsilon_e \sim 2000$ 、誘電体の膜厚が 1200 \AA なので、ゲート電圧が 0.29 V のときは、 $\Delta N = 2.67 \times 10^{13} \text{ (/cm}^2\text{)}$ となる。次に、キャリアーの面密度 N であるが、2 層膜の場合膜厚は 23.6 \AA であり、YBCO のキャリアー密度を $n = 5 \times 10^{21} \text{ (/cm}^3\text{)}$ とすると、

$$N = nd = 1.18 \times 10^{15} \text{ (/cm}^2\text{)} \quad (83)$$

であるので、結局、超伝導層内におけるキャリアー数の変化率は

$$\frac{\Delta N}{N} = 2.26 \% \quad (84)$$

となる。この試料の正常状態の抵抗の電界効果による変化は、式 (58) で与えられている

から、

$$\left| \frac{\Delta R_n}{R_{n0}} \right| \simeq \left| \frac{\Delta N}{N} \right| \quad (85)$$

という関係が成立していることがわかる。他の試料についても、それぞれ、 $\Delta N/N$ を計算して比べてみるが、ここでは、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = -\alpha_R \frac{\Delta N}{N} \quad (86)$$

の式で定義される量 α_R を求めて、プロットしてみる。これを、図.7-2 に示す。このグラフをみると、この係数はすべての膜厚の試料でほぼ等しい値であり、抵抗の電界効果は、誘電体に誘起された電荷による超伝導体中のキャリアー数の変化と関連があることがわかる。つまり、負のゲート電圧の場合には、ホール・ドーピングでキャリアー数が増えるために抵抗が下がり、正のゲート電圧の場合には、ホールが奪われてキャリアー数が減少するために抵抗が増えると考えられるのである。

以上のことをまとめると、電界効果による正常状態の抵抗の変化率と、KT 転移の転移温度の電界効果による変化率と、ピンニングエネルギーの電界効果による変化率とは、実験結果を見るとすべて等しく、超伝導体中のキャリアーの面密度の変化によって、これらの電界効果は引き起こされているのである。つまり、負のゲート電圧の場合には、ホール・ドーピングでキャリアー数が増えるために T_{KT} と T_u が上がり、正のゲート電圧の場合には、ホールが奪われてキャリアー数が減少するために T_{KT} と T_u が下がると考えられるのである。

我々は非常に薄い膜で実験を行ったが、電界効果による物理量の変化は、抵抗と KT 転移の転移温度については、今までの実験と同様に [13, 14, 15]、キャリアー数の変化率と等しくなった。ピンニング・エネルギーについては、キャリアー数の変化率と等しいという報告と [15]、ピンニング・エネルギーの方が変化率が大きいという報告があったが [14]、我々の実験結果は、前者の結果と一致した。

次に、遮蔽効果を考えてみよう。つまり、電界効果によるキャリアーの変化が膜厚方向に非一様な場合について考察する。トーマス・フェルミの遮蔽距離 λ_{TF} は CGS 単位系では次のように与えられる。

$$\lambda_{TF}^2 = \frac{\hbar^2 \pi \epsilon_y}{4mk_F e^2} \quad (87)$$

ここで、 k_F はフェルミ波数であり、 ϵ_y はYBCOの比誘電率である。また、 m は電子の質量

であり、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったものである。YBCO の比誘電率は、 $\epsilon_{ij}=30\sim700$ と大きいことが報告されているので [48, 49]、トーマス・フェルミの遮蔽距離は、数 10\AA になる。ここで、比誘電率として 100 という値をいれてみると、トーマスフェルミ⁴⁴の遮蔽距離は、

$$\lambda_{TF} \sim 9\text{\AA} \quad (88)$$

となる。つまり、YBCO 薄膜 1 層程度の遮蔽距離になる。このことにより、少なくとも、誘電体層に一番近い超伝導体層の第一層までは、クーロン力が到達出来てキャリアー数が増加させられている。また、付録 C で示されるように、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PrBCO) 膜を間にはさむことにより、その遮蔽効果を見ることが出来るが、この場合電界効果は非常に弱くなっている。YBCO の場合は、PrBCO よりは遮蔽距離が少し長く、だいたい、1 層から 2 層程度までクーロン力が到達できる。誘電体層に近い方の 1 層ないし、2 層程度の超伝導体層が、キャリアー数を変化させられているとした場合、電界効果と面密度の関係がどうなるかを考えてみよう。

まず、正常状態の抵抗を考えよう。電気伝導度を考えると、電場が到達出来る範囲内では、自由電子モデルにおける電気伝導度はキャリアー数に比例しているので、電界効果による電気伝導度の変化率と、キャリアー数の変化率は等しくなる。しかし、電場が遮蔽されるために、キャリアー変化がおきていない部分があるとする。いま、キャリアー変化のおきている部分の電気伝導度と、キャリアー変化がおきていない部分の電気伝導度が平行接続だと考えて、その、2つの寄与の合成で全体の電気伝導度が決まるとすると、式 (80) を使い、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} \simeq -\frac{\Delta \sigma_n}{\sigma_{n0}} = -\frac{\Delta N}{N} \quad (89)$$

という関係式が成り立つ。結局、抵抗の変化率の絶対値は、キャリアーの面密度の変化率の絶対値に等しくなっていることがわかる。非一様なキャリアー変化のもとでも、式 (85) が成立するのである。また、抵抗の電界効果において、式 (89) で負号がついていることは、抵抗の電界効果のゲート電圧に対する符号依存性が、KT 転移の転移温度の電界効果やピンニング・エネルギーの電界効果と比べて逆なことを意味している。

次に、Kosterlitz-Thouless(KT) 転移の転移温度について考えてみよう。KT 転移の転移

温度 T_{KT} は、

$$k_B T_{KT} = \frac{1}{8} \pi n_s \hbar / m \quad (90)$$

で与えられる。ここで、 n_s は超伝導キャリアー数の面密度であり、 k_B はボルツマン定数である。いま、超伝導の秩序パラメーターが薄膜全体に広がって一様であるとする、KT 転移の転移温度は、キャリアー数に比例し、その転移温度の電界効果は、次のようになる。

$$\frac{\Delta T_{KT}}{T_{KT_0}} = \frac{\Delta N}{N} \quad (91)$$

KT 転移の転移温度の電界効果の実験結果は式 (91) に一致している。実験データを見ると、 T_{KT} が上昇するときの電界効果の変化量が大きいといった非対称性がなく、キャリアーの面密度に依存し、このことは、薄膜全体が一様な超伝導体であることを意味する。それは、超伝導ではコヒーレンスが成長していることと、超伝導のプロキシミティー効果により超薄膜全体が一様な超伝導体として振る舞う結果であると推定される。

また、電界効果は、超伝導体表面でのキャリアー密度を変え、一個の励起されたボルトックスのエネルギーを変化させることにより、KT 転移の転移温度を変えるという理論からも、この KT 転移の転移温度の電界効果のキャリアー数依存性を理解できることが示されている [50]。

次に、ピンニング・エネルギーについて考えてみよう。平均自由行程 l_e を見積もると、2 層膜の場合に $R \sim 1k\Omega$ として、 $l_e \sim 17\text{\AA}$ となる。 $\xi_{ab}(0) \sim 12\text{\AA}$ なので [44]、ここでは、汚れた超伝導体は考えない。いま、ピンニングの原因が点欠陥であると仮定し、等方的な Ginzburg-Landau (GL) 方程式をつかうと、ピンニング・ポテンシャルの深さ U_0 は、

$$U_0 = p \frac{H_c^2}{8\pi} L^3 \quad (92)$$

となる。ここで、 L は、フラックスのバンドルの大きさであり、 H_c は、熱力学的臨界磁場である。 p は、考えているバンドル大きさの中でのピンニング・サイトの割合とその超伝導凝縮エネルギーへの影響の大きさを反映するパラメーターである。このパラメーターは一般に、非常に小さい。また、熱力学的臨界磁場は、

$$H_c^2 = \frac{mc^2 a}{2e^2} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \quad (93)$$

と表現出来る。ここで、GL 理論においてフリー・エネルギーを秩序パラメーターで展開したときの2次の係数が a であり、 λ は、ロンドンの侵入長である。また、 a のキャリア数依存性は弱いので考えないことにする。さて、ロンドンの侵入長は、超伝導のキャリア密度を n_s として、

$$\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \quad (94)$$

とかけるので、これらの式から、次の関係式がなりたつ。

$$T_u \propto U_0 \propto H_c^2 \propto 1/\lambda^2 \propto n_s \quad (95)$$

この場合も、ここで考えた量であるピンニング・エネルギーは、キャリア数に比例し、超伝導秩序パラメーターが、薄膜全体で定義出来るのであれば、電場の到達距離が、超伝導層1層以上あると、次の関係式が導かれる。

$$\frac{\Delta T_u}{T_{u0}} = \frac{\Delta N}{N} \quad (96)$$

つまり、超伝導体の性質が一様に変わっていると考えられるのである。実験データを見ると、電界効果の実験で抵抗の温度変化のアーレニウス・プロットにおいて2種類の傾きが存在することはなく、2種類の超伝導体が同時には存在しないことがわかる。

また、電界効果におけるピンニング・エネルギーが、表面超伝導体の電界中での変化を考えることによりゲート電圧に比例することも導びかれている [51]。

以上のように、電界効果による超伝導の特性の変化はキャリアの面密度に依存し、キャリアの変化は膜厚方向に対して不均一である可能性もあるにも関わらず、薄膜全体で、超伝導の性質が一様に変わっていると考えてよいのである。ただし、超伝導特性の測定は、ゲート電圧耐性が強い試料の作成が出来なかったこともあり、4層よりも薄い膜でしかおこなえなかったが、実験結果より、少なくとも4層よりも薄い超薄膜においては超伝導特性は一様に変化していることがわかった。

膜厚	R_n	T_{KT}	$T_u(0.5T)$	$T_u(1T)$	$T_u(2T)$	$T_u(3T)$	$T_u(4T)$	$T_u(5T)$	章節
2	2.00	2.10	2.59	2.59		2.29		2.39	6.1(試料 1)
2	2.34	2.11	2.17	1.84	2.06	1.84	1.95	1.95	6.2(試料 2)
3	1.10	1.04	1.43	1.74		1.22		1.35	6.3(試料 3)
3	1.30	1.26	1.47	1.65	1.52	1.60		1.47	6.4(試料 4)
4	0.957	0.899		1.45		1.16		0.991	6.5(試料 5)

(a)KT転移の転移温度とピンニング
エネルギーの電界効果を解析した
試料

膜厚	R_n	章節
1	4.35	B.1(試料 6)
1	4.35	B.2(試料 7)
2	1.74	B.3(試料 8)
2	1.93	B.4(試料 9)
2	2.32	C.1(試料 13)
2	1.87	C.2(試料 14)
3	1.30	B.5(試料 10)
4	0.87	B.6(試料 11)
5	0.87	B.7(試料 12)
6	0.732	C.3(試料 15)
6	0.725	D.1.1(試料 17)
6	0.676	D.1.2(試料 18)
6	0.739	D.1.3(試料 19)
10	0.368	C.4(試料 16)

(b)正常状態の抵抗の
電界効果だけ
を解析した試料

表.7-1 同じ電場の強さに対する電界効果

それぞれの電界効果は、ゲート電圧が
かかっていないときの値で規格化して
あり、その試料について述べた章節
を示した。また誘電体に誘起された
電荷は、 $4.27\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。

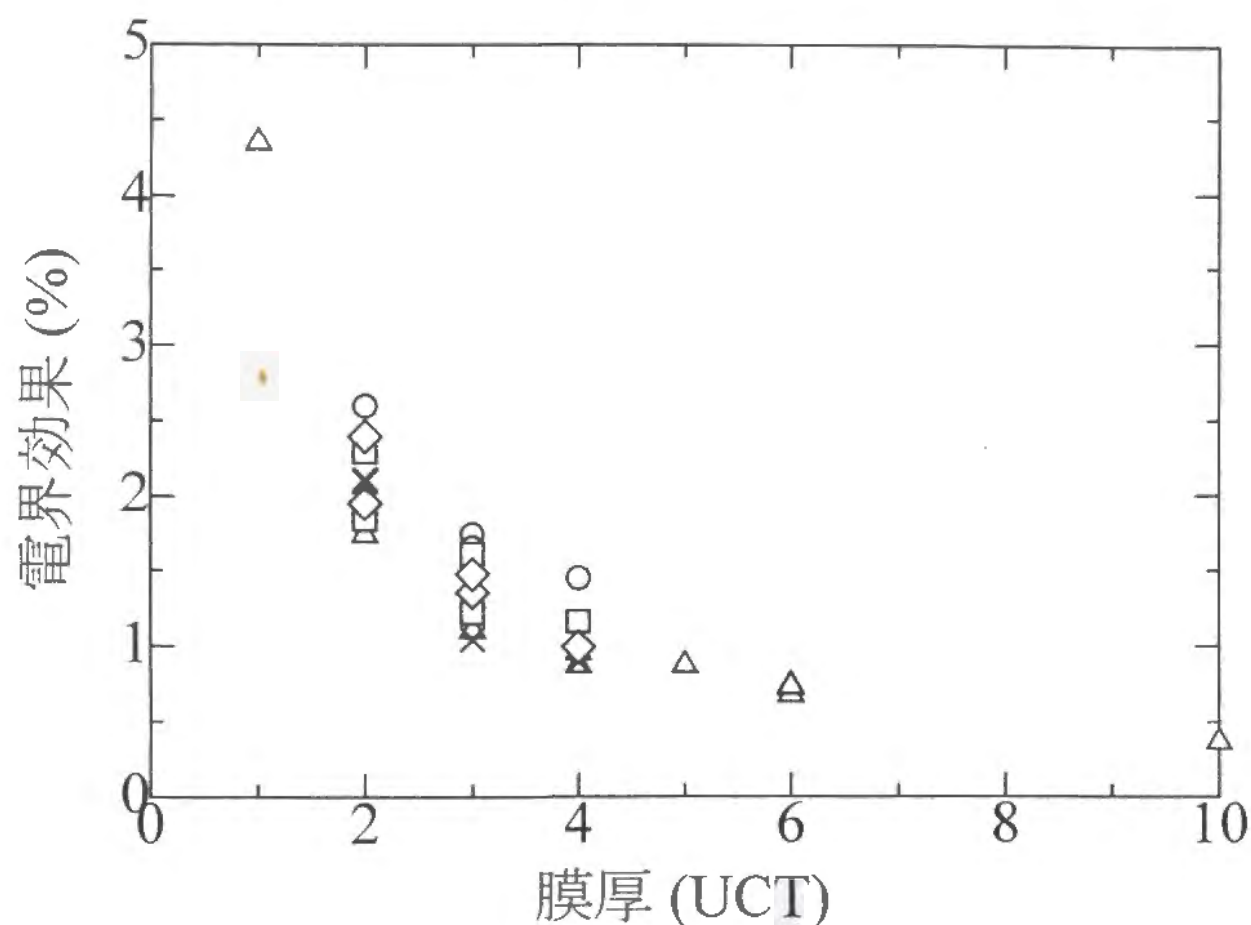


図.7-1 電界効果の膜厚依存性

ここで、 \triangle は $\Delta R_n/R_{n_0}$ 、 \times は $\Delta T_{KT}/T_{KT_0}$ であり、この二つは磁場ゼロである。

さらに、 \circ 、 \square 、 \diamond は、それぞれ、磁場の強さが、1T、3T、5Tのときの $\Delta T_u/T_{u_0}$ である。

また誘電体に誘起された電荷は、 $4.27\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。

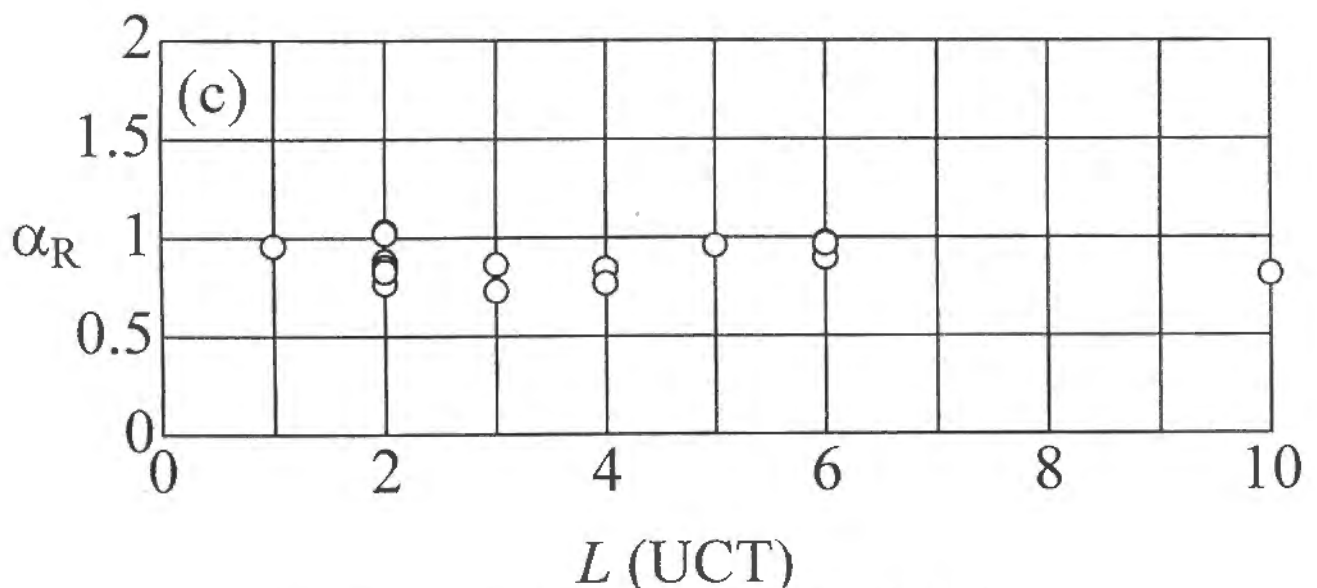
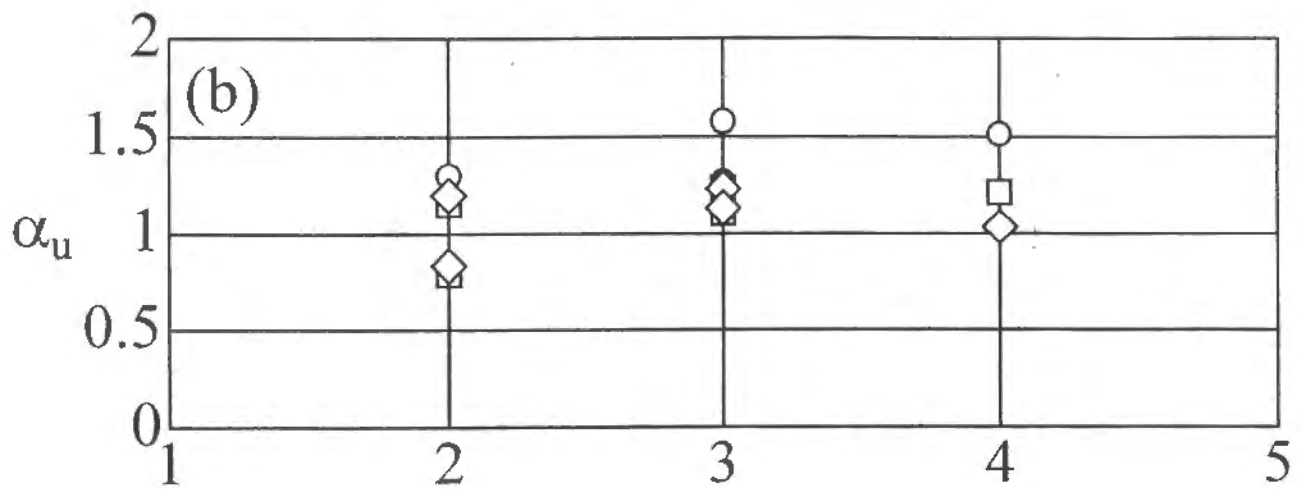
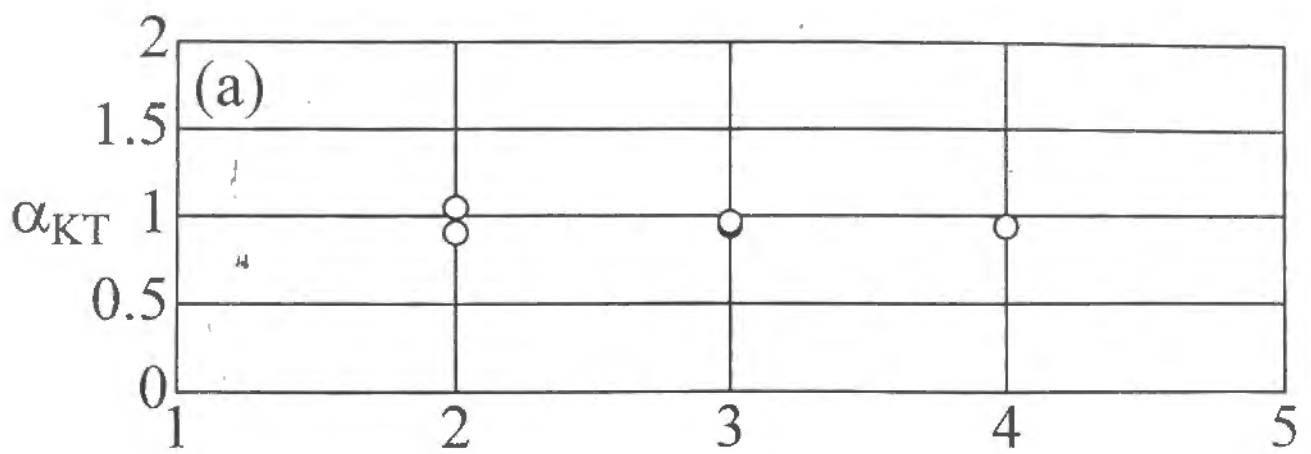


図.7-2 電界効果の膜厚依存性

ここで、 $\frac{\Delta T_{KT}}{T_{KT_0}} = -\alpha_{KT} \frac{\Delta R_n}{R_{n0}}$, $\frac{\Delta T_u}{T_{u0}} = -\alpha_u \frac{\Delta R_n}{R_{n0}}$, $\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = -\alpha_R \frac{\Delta N}{N}$

である。(b)において、○, □, ◇はそれぞれ、 $H=1T, 3T, 5T$ である。

8 まとめ

我々は、高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) の薄膜を利用して電界効果の実験をした。超伝導体の上には、誘電体と金属電極が蒸着されていて、積層構造を成している。我々は、1 ユニット層から 10 ユニット層までの膜厚の YBCO 薄膜に電界をかけて、その効果を調べた。また、誘電体には、 SrTiO_3 と BaTiO_3 を用いた。

有限の抵抗が存在する温度範囲で一般に、電界をかけることにより抵抗は線形に変化し、ホールを増やす方向の電界をかけた時に抵抗は減少し、逆の場合は増加した。この論文では、正常状態、ゼロ磁場下での超伝導状態、磁場下 (0.5-5T) での超伝導状態において電界効果を調べた結果を述べた。

正常状態においては、電界効果による抵抗変化の割合は、キャリア数の変化の割合と一致していた。

ゼロ磁場下における超伝導薄膜は Kosterlitz-Thouless (KT) 転移を起こすことが抵抗の温度変化と電流電圧特性の測定から分かるが、ゲート電圧をかけたときの抵抗の温度変化を、Halperin and Nelson の示した式に基づいて解析し、KT 転移温度 T_{KT} の電界効果による変化として、ゼロ磁場下における超伝導状態での電界効果を考えた。

磁場中においては、抵抗の温度変化より磁束ピンニングのエネルギーを求め、ピンニング・エネルギーの変化として電界効果を解釈した。電界効果によるピンニング・エネルギーの変化の割合は、磁場にはよらずほぼ一定である。

電界効果を膜厚を変えて測定することにより、KT 転移の転移温度の電界効果と磁束ピンニングのエネルギーの電界効果は共に、電界効果による抵抗の変化の変化率と大きさは等しいことがわかった。抵抗の電界効果は、キャリアー数の変化で決まることから、これらの量もキャリアー数に依存するとして理解出来る。我々は非常に薄い膜で実験を行ったが、電界効果による物理量の変化は、抵抗と KT 転移の転移温度については、今までの実験と同様に [13, 14, 15]、キャリアー数の変化率と等しくなった。ピンニング・エネルギーについては、キャリアー数の変化率と等しいという報告と [15]、ピンニング・エネルギーの方が変化率が大きいという報告があったが [14]、我々の実験結果は、前者の結果と一致した。これらの量は、すべて、キャリア数の面密度に依存していて、超伝導薄膜全体が一

様に電界効果によって状態が変化していることがわかった。

また、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PrBCO) 膜による電場の遮蔽効果についても述べた。電界効果のための誘電体と YBCO の間に PrBCO 層があると、たとえ 1 層でも、電界効果はかなり小さくなってしま^うう。このことは、電場の遮蔽効果として説明できる。

付録

本文中では、実験結果として、 SrTiO_3 を誘電体に使った正構造の試料を詳細に述べたが、膜厚依存性を考えるときは、その他の試料での結果も使った。これらの試料についての実験結果をここで述べる。また、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PrBCO)を超伝導層と誘電体層の間にはさんだときの電界効果と無限層構造薄膜(SrCuO_2)での電界効果についても述べる。

A 誘電体に SrTiO_3 を使った試料（リーク電流が多い試料）

ここでは、6章と同じく、誘電体に SrTiO_3 を使った正構造の試料での結果について述べる。ただし、この節で述べる試料は、誘電体が弱かったり、抵抗の温度変化が2段以上であったりして、詳細な測定が出来なかった試料である。個々の試料作成に当たって、どのような点を目標として、成膜が成されたのかを述べながら、検討していく。この節では、基本的には、磁場がゼロでのデータについて述べる。各節では、まず、試料の特性についてのべた後、抵抗の電界効果について述べる。

A.1 1層膜（試料6）

まず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) の1層膜について、述べる。この試料は、 SrTiO_3 (001) 基板の上に $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PrBCO) を9層積み、その上に YBCO 1層膜が積層された試料である。その上には、保護膜として SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 SrTiO_3 が 1200\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 400\AA 蒸着されている。

PrBCO のバッファ層を9層という様に厚くした理由を述べよう。我々は、PrBCO のバッファ層を使って成膜するのであるが、これは、電荷貯蔵ブロックとして意味と同時に、基板と超伝導薄膜の格子定数のミス・マッチを吸収する意味もある。そのため、YBCO 1層膜の場合などは、YBCO が成長する直下の物質の格子定数が、かなり、YBCO と一致していないといけなため、YBCO と格子定数が近い PrBCO を厚く積むのである。超伝導体の上部に積層される層が、ふたたび、 SrTiO_3 層であるので、そこでは、格子定数の完全な一致は望むことが不可能なため、特に下側の格子定数の一致は重要である。PrBCO の厚さを6層にした薄膜も作ったが、抵抗は、室温から上昇を続け、一度も超伝導転移の兆候が見えなかった。また、我々は、超伝導体薄膜の上に誘電体を積まなくてはならないのであるが、これが、段差のあるところに蒸着すると、その段差のところで、割れてしまうのである。割れると、その部分の抵抗は非常に低くなる。 SrTiO_3 薄膜の場合、大体、許される段差は、高低差にして 120\AA ぐらいであり、そのため、YBCO と PrBCO をあわせて、10層ぐらいしか積むことが出来ない。この構造で、 BaTiO_3 を使った薄膜が出来なかったのは、この誘電体が割れやすいという可能性もある。

また、PrBCO と YBCO と SrTiO₃保護膜の蒸着は 680℃で行い、誘電体の蒸着温度は、690℃で行った。酸素の吹き付け方向は、図.3-1 の平面図の右側からである。ここでは、PrBCO 膜と YBCO 膜の 1 層分の膜厚計の読みとしては、20Å を使った。マスクには、3 章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。

4 端子測定用の足の抵抗は、外側の 2 本が室温で 25kΩ程度、77K で 100kΩ程度、4.2K では、250kΩ程度だった。内側の 2 本は、室温で 20kΩ程度、77K で 75kΩ程度、4.2K では、100kΩ程度であり、足の部分の抵抗はすべて低温で増大した。また、その抵抗は、外側の 2 本の足の抵抗が高く不均一だった。

抵抗の測定は 0.2μA でおこなったが、抵抗の温度変化を図.A.1-1 に示す。抵抗は、温度が下がるに連れ下がっていて、超伝導体が成膜されていると考えられるのだが、低温では、増大してしまい、ゼロ抵抗にはならない。この形は、超伝導体がアイランド状になっていて、低温で、そのアイランド間のリンクが切れてしまって抵抗が増大すると考えられる抵抗の温度変化の形である。

誘電体の膜厚方向の抵抗は、室温で、35kΩであり、リーク電流が 0.1μA になるゲート電圧は、77K では 0.02V であり、さらに、低温で、ゲート電圧耐性は、よくなっていた。10K での誘電体の電流電圧特性を、図.A.1-2 に示す。

抵抗の大きいところでの、抵抗の電界効果による変化を、図.A.1-3 に示す。ここでは、ゲート電圧にして -0.04V と +0.04V の抵抗がプロットしてあり、負のゲート電圧で、抵抗が下がり、正のゲート電圧で抵抗が増大している。ここで、正常状態の抵抗の電界効果を求めておくと、ゲート電圧 0.04V に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.6\% \quad (97)$$

であった。キャリアー変化は小さいにもかかわらずその変化は大きい。薄い膜に対しては、電界効果は大きいのである。

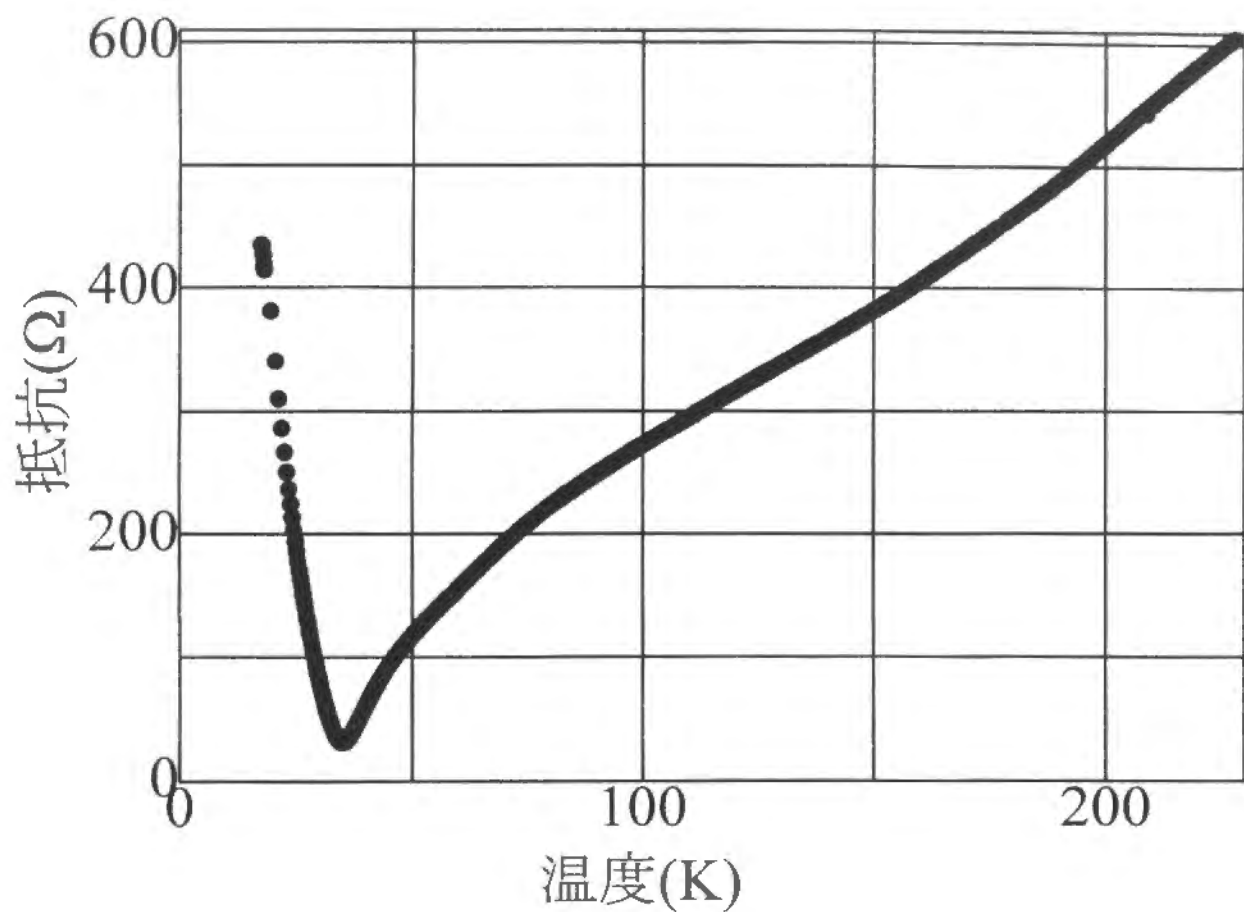


図.A.1-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

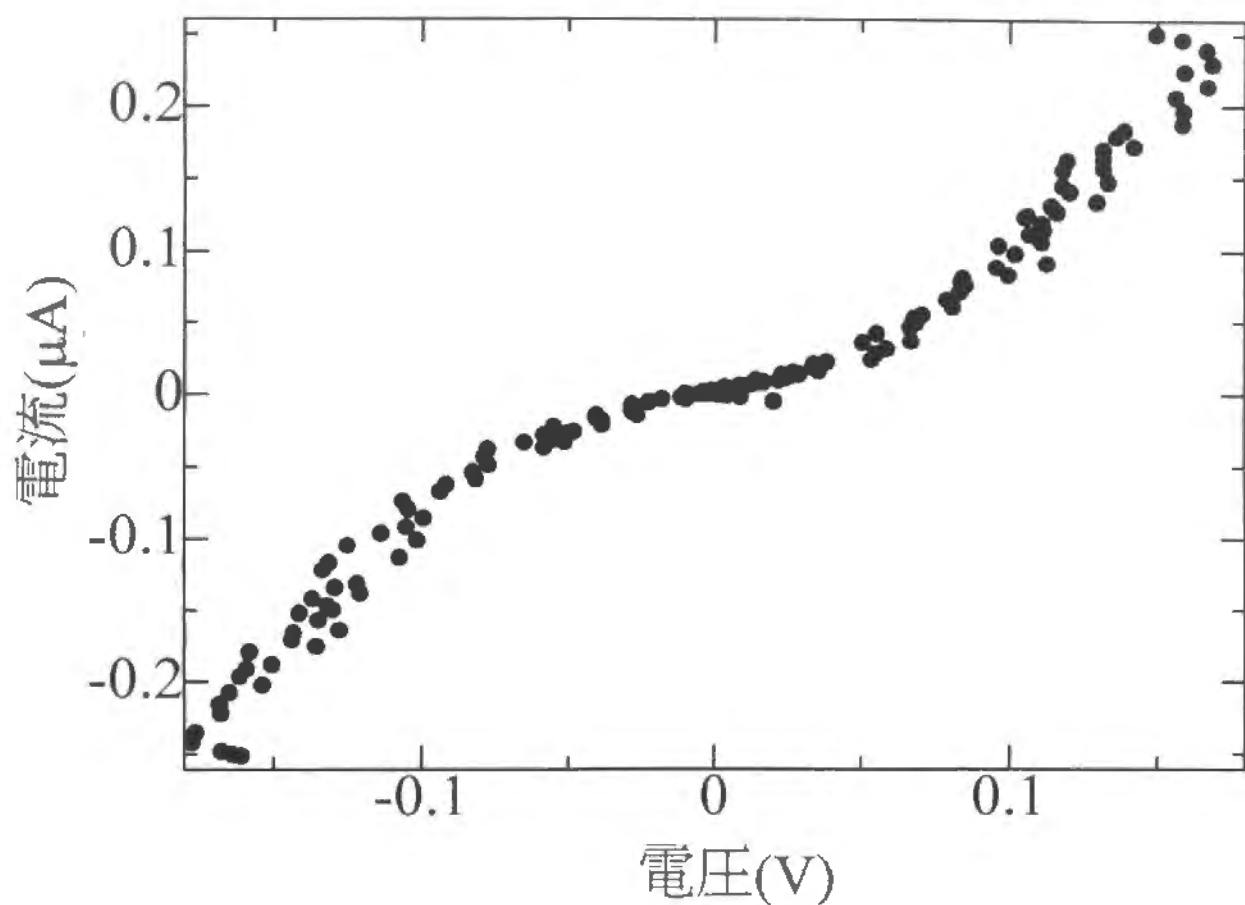


図.A.1-2 誘電体の電流電圧特性
測定温度は、 $T=10\text{K}$ であり、磁場は
かかっていない。

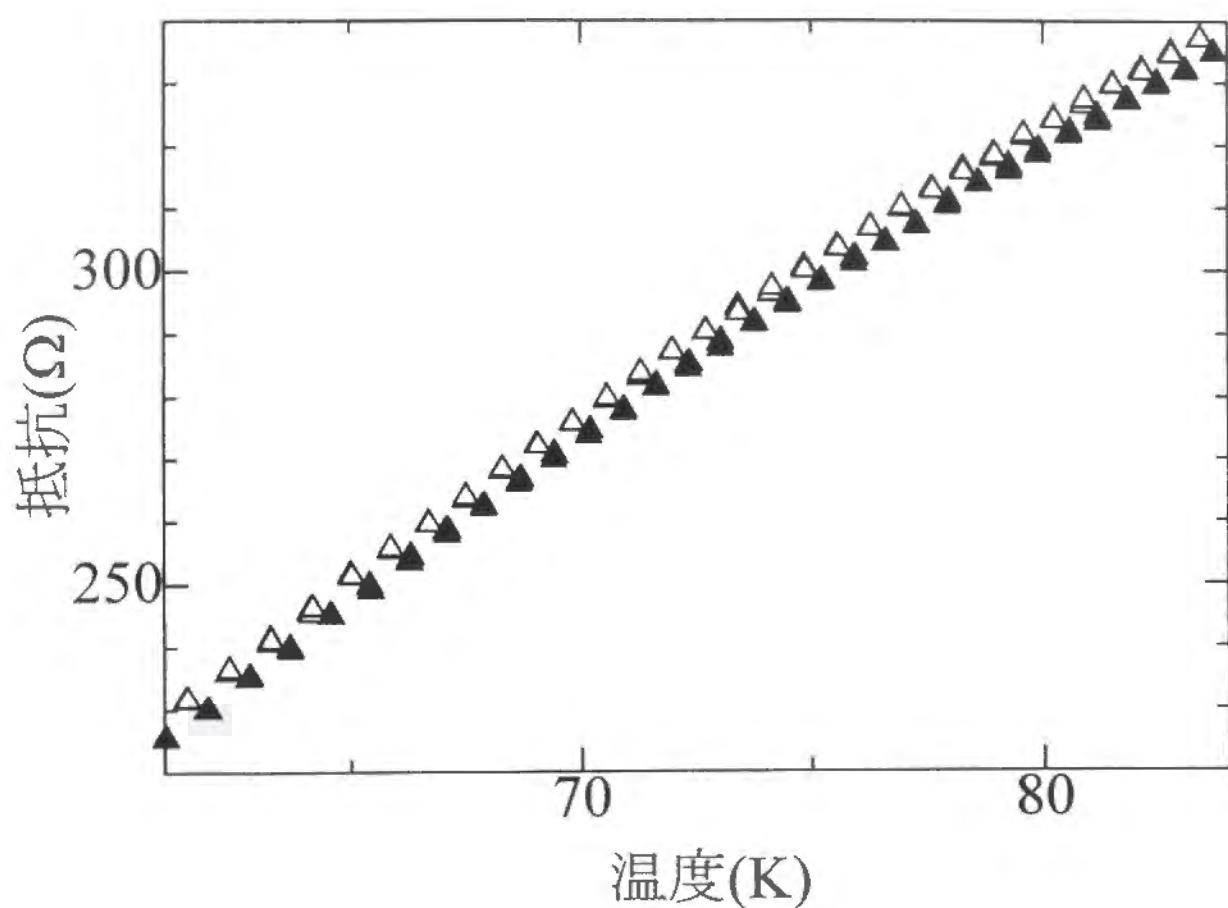


図.A.1-3 抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
白い色の▲と黒い色の▲は
それぞれ、 $V_g=+0.04\text{V}$, -0.04V
である。

A.2 1層膜 (試料7)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に PrBCO を 1 層積み、その上に YBCO 1 層膜が積層された試料である。その上には、保護膜として SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 SrTiO_3 が 1200\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 400\AA 蒸着されている。

前節の試料よりもさらに PrBCO のバッファ層を厚くして、1 層膜でのゼロ抵抗を達成する超伝導薄膜を作成することを目指した。YBCO 膜の上に誘電体の成膜を正しくおこなうためには、このくらいのバッファ層の厚さが限界である。

また、PrBCO と YBCO と SrTiO_3 保護膜の蒸着は 680°C で行い、誘電体の蒸着温度は、 690°C で行った。酸素の吹き付け方向は、図.3-1 の平面図の右側からである。ここでは、PrBCO 膜と YBCO 膜の 1 層分の膜厚計の読みとしては、 20\AA を使った。マスクには、3 章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。しかし、この薄膜は、誘電体層の蒸着中、 300\AA より厚いところで、膜厚計が不安定になり、正常に成膜が出来なかった。そのため、誘電体層はゲート電圧耐性の強いものが出来なかった。

4 端子測定用の足の抵抗は、外側の 2 本が 77K で $70\text{k}\Omega$ 程度、 4.2K では、 $100\text{k}\Omega$ 程度であり、低温で増加していた。内側の 2 本は、 77K で $70\text{k}\Omega$ 程度、 4.2K では、 $50\text{k}\Omega$ 程度であり、更に減少していたが、このくらいの高い抵抗の場合は、おそらく、更に低温で抵抗は増大するのであろう。

抵抗の測定は $0.4\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.A.2-1 に示す。抵抗は、温度が下がるに連れ下がっていて、超伝導体が成膜されたと考えられるのだが、低温では、増大してしまい、ゼロ抵抗にはならない。この形は、超伝導体がアイランド状になっていて、低温で、そのアイランド間のリンクが切れてしまって抵抗が増大すると考えられる抵抗の温度変化の形である。磁場による抵抗変化もこの事をサポートしている。磁場による抵抗の変化は、抵抗が、低温においてずっと増大した後で非常に大きな変化になった。また、一番抵抗が下がったところでは、 3Ω であった。この後、さらに、YBCO の蒸着量を多めにし、アイランド状になることを防ごうとしたが、1 層膜ではゼロ抵抗を達成する薄膜は作成することが出来なかった。

誘電体の膜厚方向の抵抗は、室温で、 $19\text{k}\Omega$ であり、リーク電流が $0.1\mu\text{A}$ になるゲート電

圧は、77K では 0.02V であり、ゲート電圧耐性は、低温で、よくなっていた。4.2K での誘電体の電流電圧特性を、図 A.2-2 に示す。

ここで、正常状態の抵抗の電界効果を求めておくと、ゲート電圧 0.01V に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.15\% \quad (98)$$

であった。キャリアー変化は小さいにもかかわらずその変化は大きい。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で、抵抗は下がり、正のゲート電圧で、抵抗は増大していた。

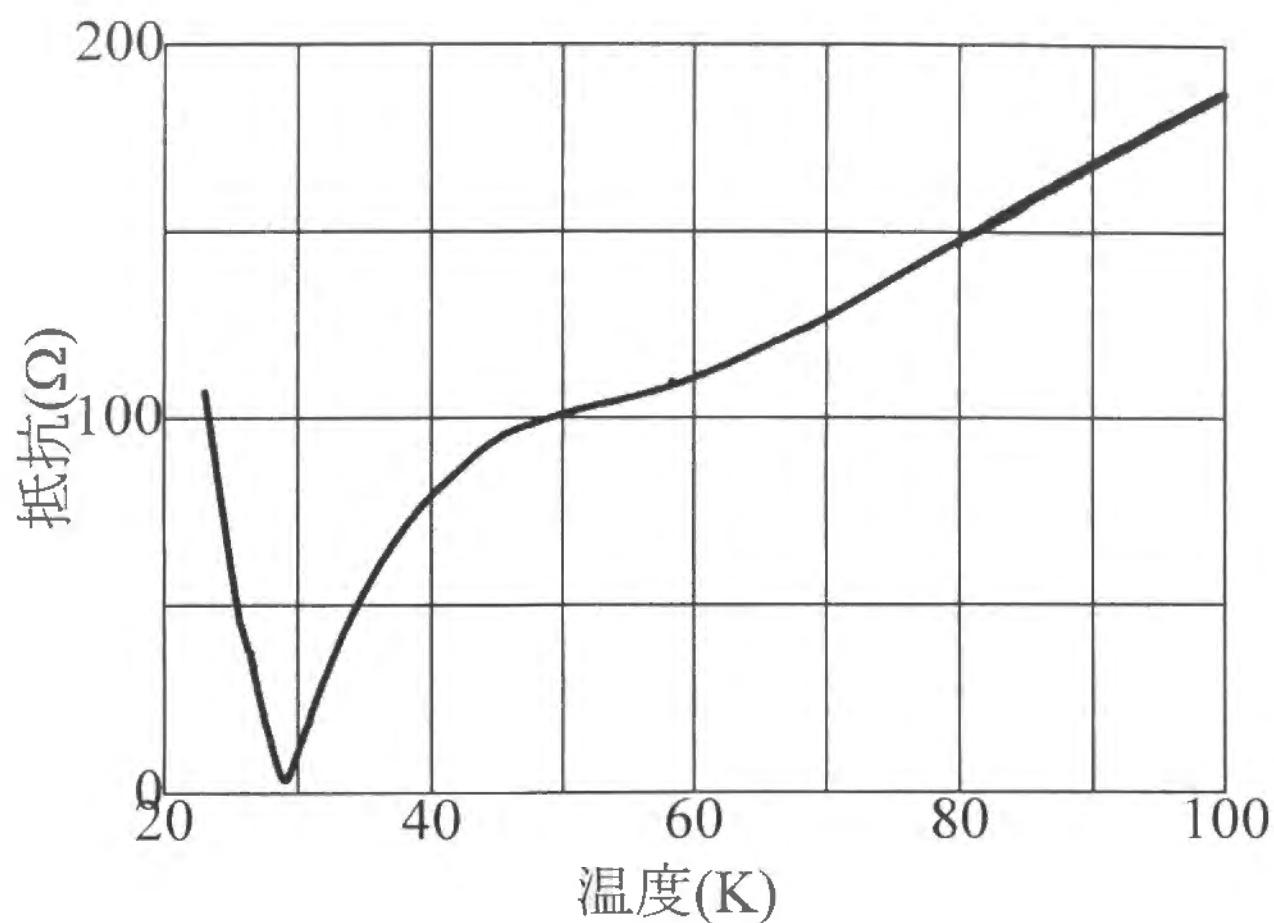


図.A.2-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

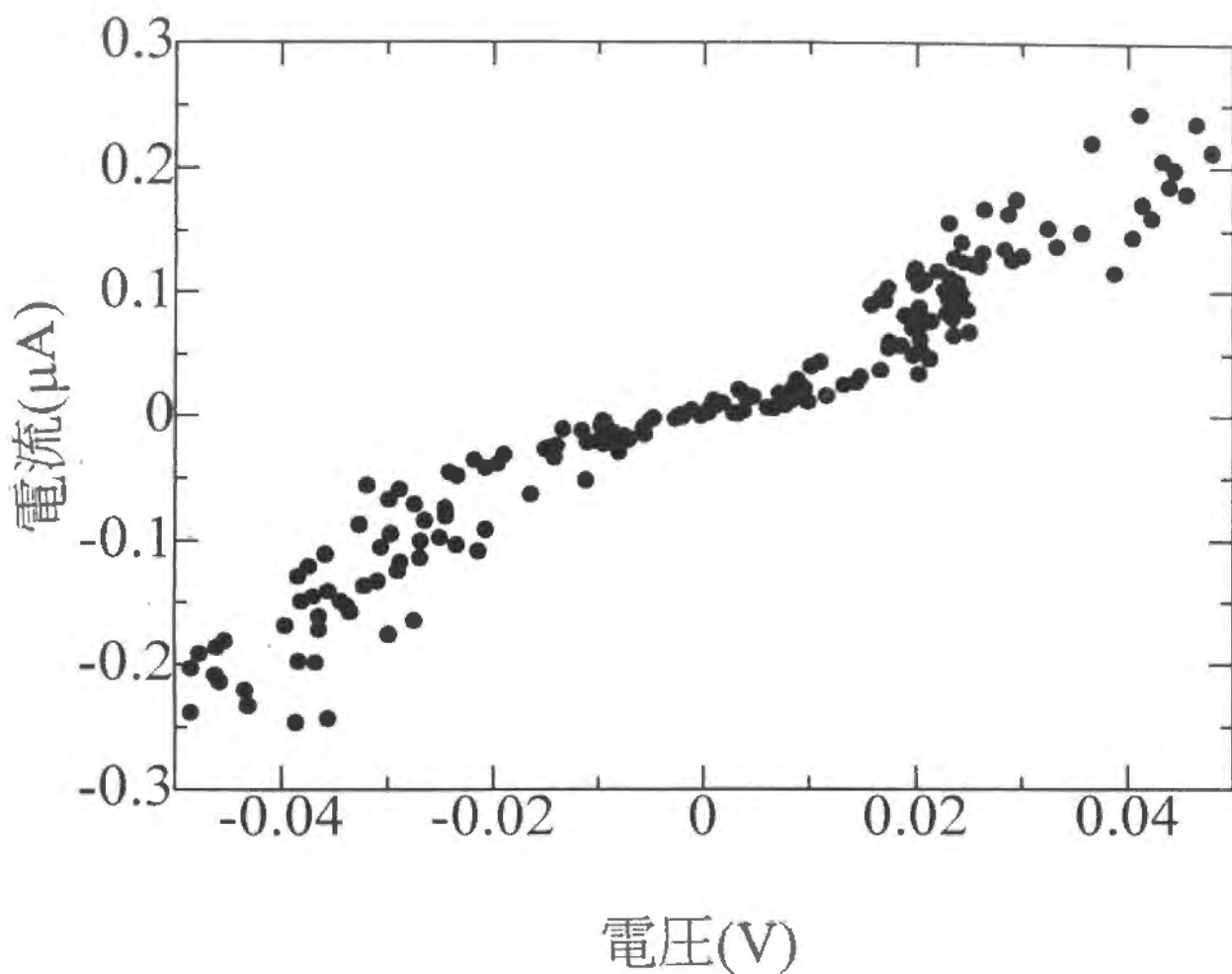


図.A.2-2 誘電体の電流電圧特性
測定温度は、 $T=4.2\text{K}$ であり、磁場は
かかっていない。

A.3 2層膜 (試料 8)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に PrBCO を 6 層積み、その上に YBCO 2 層膜が積層された試料である。その上には、保護膜として SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 SrTiO_3 が 1200\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 400\AA 蒸着されている。また、 PrBCO と YBCO と SrTiO_3 保護膜の蒸着は 680°C で行い、誘電体の蒸着温度は、 690°C で行った。酸素の吹き付け方向は、図.3-1 の平面図の右側からである。ここでは、 PrBCO 膜と YBCO 膜の 1 層分の膜厚計の読みとしては、 PrBCO に対しては 20\AA 、 YBCO に対しては一層めが 20\AA 2 層めに対しては 22\AA を使った。 YBCO の一層めは、丁度の膜厚で蒸着して平坦性を上げ、2 層めは多めに蒸着して、アイランド状になって超伝導体が切れるのを防ごうというのである。マスクには、3 章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。

誘電体の膜厚方向の抵抗は、室温で、 $30\text{k}\Omega$ であり、リーク電流が $0.1\mu\text{A}$ になるゲート電圧は、 77K では 0.04V であり、 4.2K では 0.1V であった。低温で、ゲート電圧耐性は、よくなっている。

4 端子測定用の足の抵抗は、外側の 2 本が室温で $20\text{k}\Omega$ 程度、 77K で $30\text{k}\Omega$ 程度、 4.2K では、 $20\text{k}\Omega$ 程度だったが、内側の 2 本は、室温で $15\text{k}\Omega$ 程度、 77K で $15\text{k}\Omega$ 程度、 4.2K では、 $3\text{k}\Omega$ 程度であり、足の部分の抵抗は不均一だった。これは、酸素の吹き付けの位置が正しくなかったことが原因ではないかと考えている。

抵抗の測定は $0.2\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.A.3-1 に示す。抵抗の温度変化は、2 段転移である。抵抗がゼロになる転移温度は、ゼロ磁場で 15K であった、また、磁場によって、転移の幅は広がった。 5T の磁場中においては、 4.2K でも、測定出来る大きさの抵抗が存在した。ここで、正常状態の抵抗の電界効果を求めておくと、ゲート電圧 0.15V に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.9\% \quad (99)$$

であった。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で、抵抗は下がり、正のゲート電圧で、抵抗は増大していた。

抵抗が 2 段のために、正常状態の抵抗の電界効果しか求められないが、試しにゼロ磁場

において、抵抗の温度変化を抵抗の軸を対数でプロットして、抵抗がゼロになる温度を読み取り、超伝導転移温度の電界効果を求めると、ゲート電圧 0.15V に対して、

$$\frac{\Delta T_c}{T_{c0}} = 1.0\% \quad (100)$$

であった。この値は、正常状態の抵抗の電界効果とほぼ等しい。

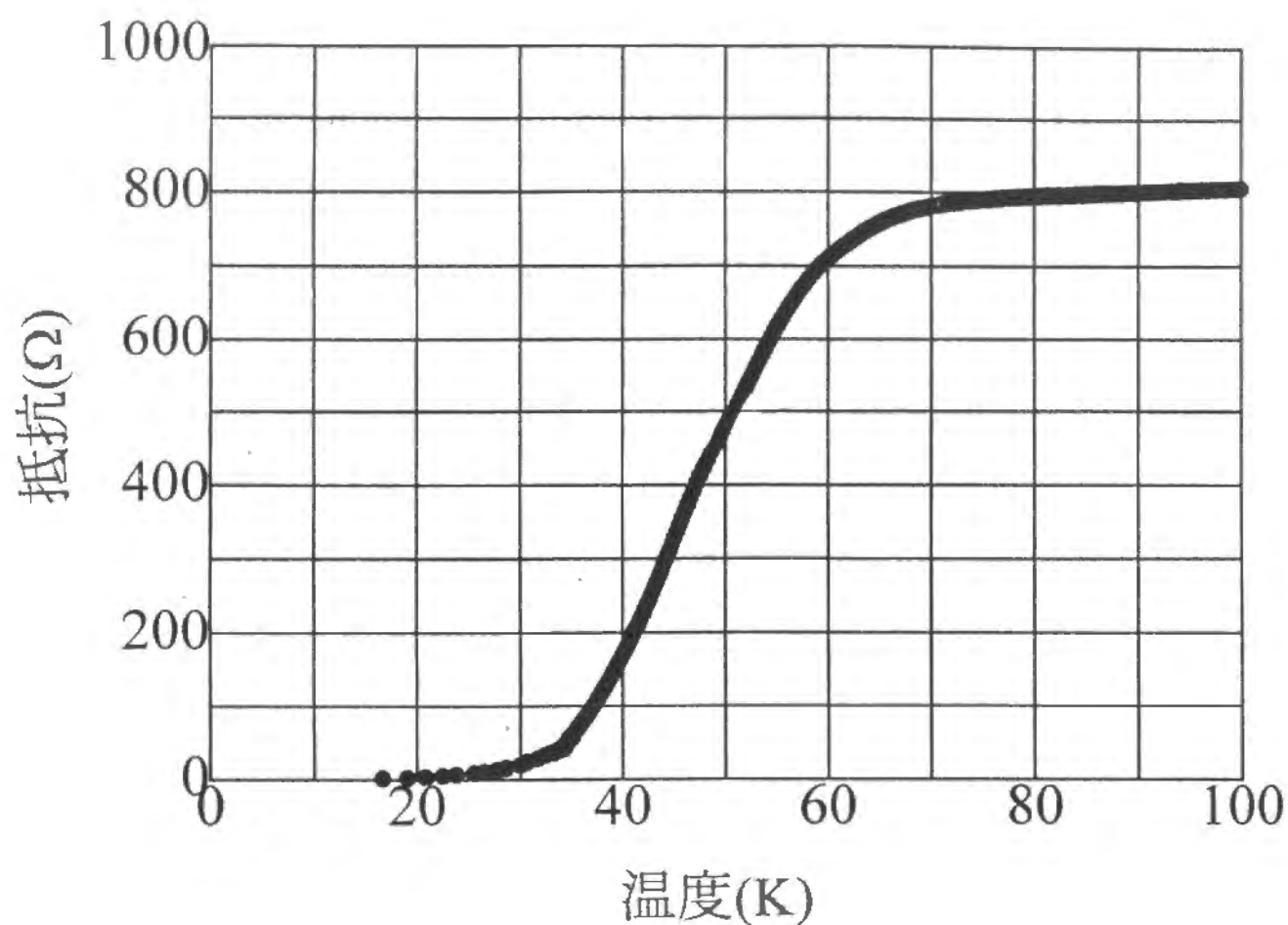


図.A.3-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

A.4 2層膜 (試料 9)

この試料は、SrTiO₃(001) 基板の上に PrBCO を 6 層積み、その上に YBCO 2 層膜が積層された試料である。その上には、保護膜として SrTiO₃ が 30Å 蒸着されていて、誘電体として、SrTiO₃ が 1200Å 積まれている。また、電極は白金電極が 400Å 蒸着されている。また、PrBCO と YBCO と SrTiO₃ 保護膜の蒸着は 680 °C で行い、誘電体の蒸着温度は、690 °C で行った。酸素の吹き付け方向は、図.3-1 の平面図の右の方向からである。ここでは、PrBCO 膜と YBCO 膜の 1 層分の膜厚計の読みとしては、PrBCO に対しては 20Å、YBCO に対しては 24Å を使った。YBCO を多めに蒸着して、アイランド状になって超伝導体がゼロ抵抗にならないのを防ごうとしている。マスクには、3 章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。

誘電体の膜厚方向の抵抗は、室温で、12kΩ であり、リーク電流が 0.1μA になるゲート電圧は、77K では 0.03V、4.2K では 0.06V であり、低温では、ゲート電圧耐性は少し強い。

4 端子測定用の足の抵抗は、室温で 10kΩ 程度、77K で、9kΩ 程度、4.2K では、3 本の足は、抵抗がゼロになったが、右端の足だけが、500Ω だった。しかし、この足も、更に低温では、ゼロ抵抗になると思われる。つまり、足の部分は少し不均一があるが、総て超伝導状態になった。これは、少し多めに YBCO を蒸着したことと関係があるかもしれない。

抵抗の測定は 0.1μA でおこなったが、抵抗の温度変化を図.A.4-1 に示す。また、抵抗の電界効果も同じ図に示す。抵抗の温度変化は、2 段転移である。抵抗の電界効果は、50K より高温では、前節でみたような一段転移の試料の抵抗の電界効果とよく似た形で、高温側ではほぼ一定、低温で増大、という形である。しかし、50K 以下では、一度、抵抗の電界効果は減少し、ずっと低温になってから、再び増加している。一度減少する理由はよくわからないが、2 段転移の試料では、超伝導体と誘電体との界面に問題があるためキャリアーの変化が起きない部分で、抵抗に寄与する部分があるのかもしれない。ここで、正常状態の抵抗の電界効果だけを求めておくと、ゲート電圧 0.15V に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 1.0\% \quad (101)$$

である。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で、抵抗は下がり、正のゲート電圧で、抵抗は増大していた。

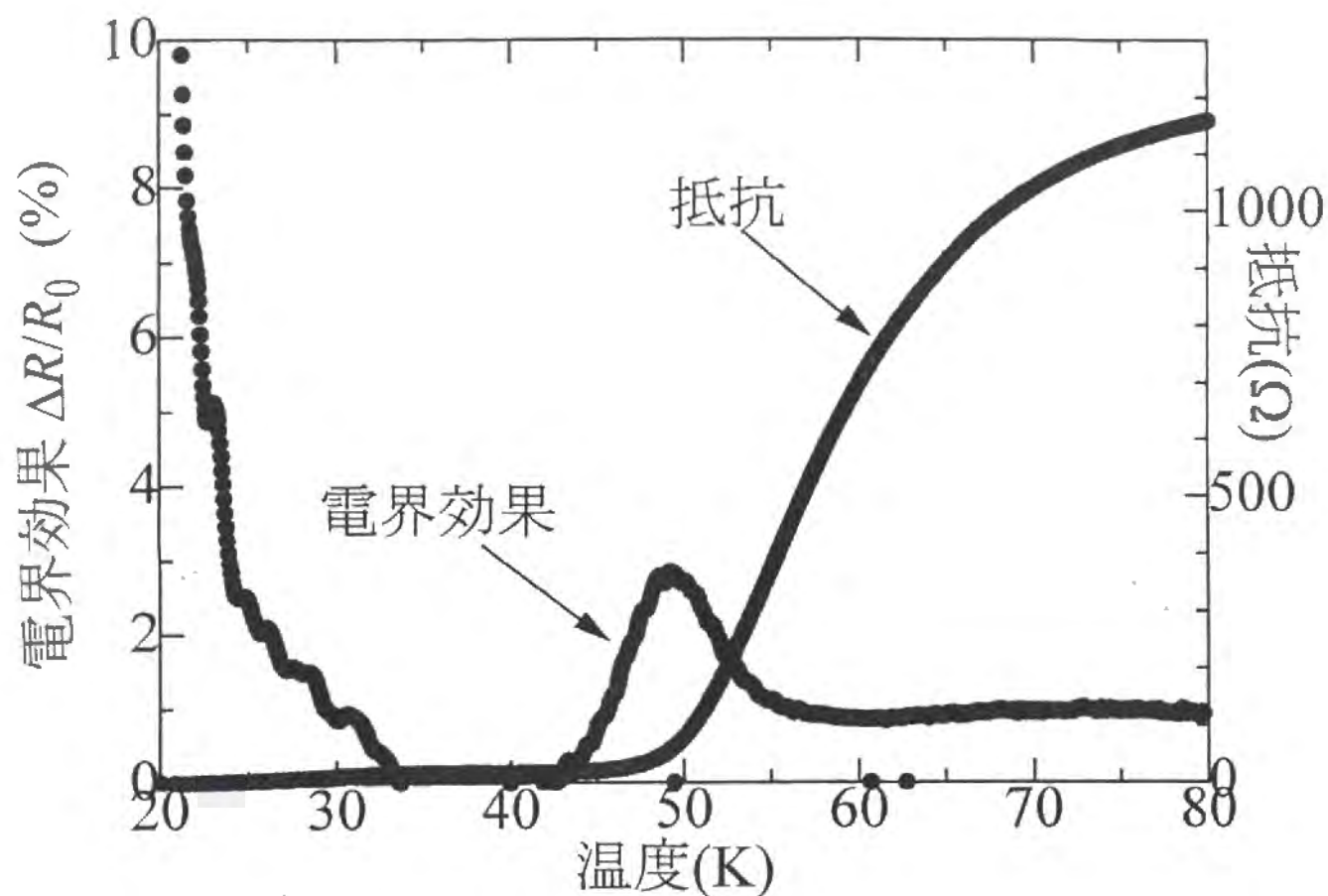


図.A.4-1 抵抗の温度変化と
電界効果の温度変化

抵抗についてはゲート電圧は $V_g=0V$ 、
磁場の強さは $H=0T$ である。
また、電界効果は、 $V_g=0.15V$ で
測定されている。

A.5 3層膜 (試料 10)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に PrBCO を 6 層積み、その上に YBCO 3 層膜が積層された試料である。その上には、保護膜として SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されていて、誘電体として、 SrTiO_3 が 1200\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 400\AA 蒸着されている。この試料の蒸着に使った基板は、一度、蒸着を行なったが、電子ガンのフィラメントが切れたために蒸着をやめて一度はずし、それを酸で洗ったものを使っている。そのため、余り基板の表面状態がよくない。また、坩堝にひびが入っていて、 SrTiO_3 の蒸着の開始直後の蒸発の様子が不安定であり、また、誘電体膜において、 900\AA より厚いところでは、RHEED の観察から、平坦性がよくないことがわかっている。 PrBCO と YBCO と SrTiO_3 保護膜の蒸着は 680°C で行い、誘電体の蒸着温度は、 690°C で行った。酸素の吹き付け方向は、図.3-1 の平面図の右側からである。ここでは、 PrBCO 膜と YBCO 膜の 1 層分の膜厚計の読みとしては、 21\AA を使った。マスクには、3 章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。

誘電体の膜厚方向の抵抗は、室温で、 $15\text{k}\Omega$ であり、リーク電流が $0.1\mu\text{A}$ になるゲート電圧は、 77K では 0.02V であり、低温で、ゲート電圧耐性は、少しよくなっていた。

4 端子測定用の足の抵抗は、図.3-1 の平面図において、外側の 2 本は左側の足が室温で $15\text{k}\Omega$ 程度、 77K で $10\text{k}\Omega$ 程度、 35K では、 $3\text{k}\Omega$ 程度だったが、右側の足は室温で $15\text{k}\Omega$ 程度、 77K で $30\text{k}\Omega$ 程度、 35K では、 $15\text{k}\Omega$ 程度だった。また、抵抗は、低温で増大していた。内側の 2 本は、室温で $15\text{k}\Omega$ 程度、 77K で $3\text{k}\Omega$ 程度、 35K では、 0Ω であった。以上のように、足の部分の抵抗は不均一だった。

抵抗の測定は $0.2\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.A.5-1 に示す。ゲート電圧はほとんどかからず、ここでは、正常状態の抵抗の電界効果だけを求めておくと、ゲート電圧 0.02V に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.09\% \quad (102)$$

であった。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で、抵抗は下がり、正のゲート電圧で、抵抗は増大していた。

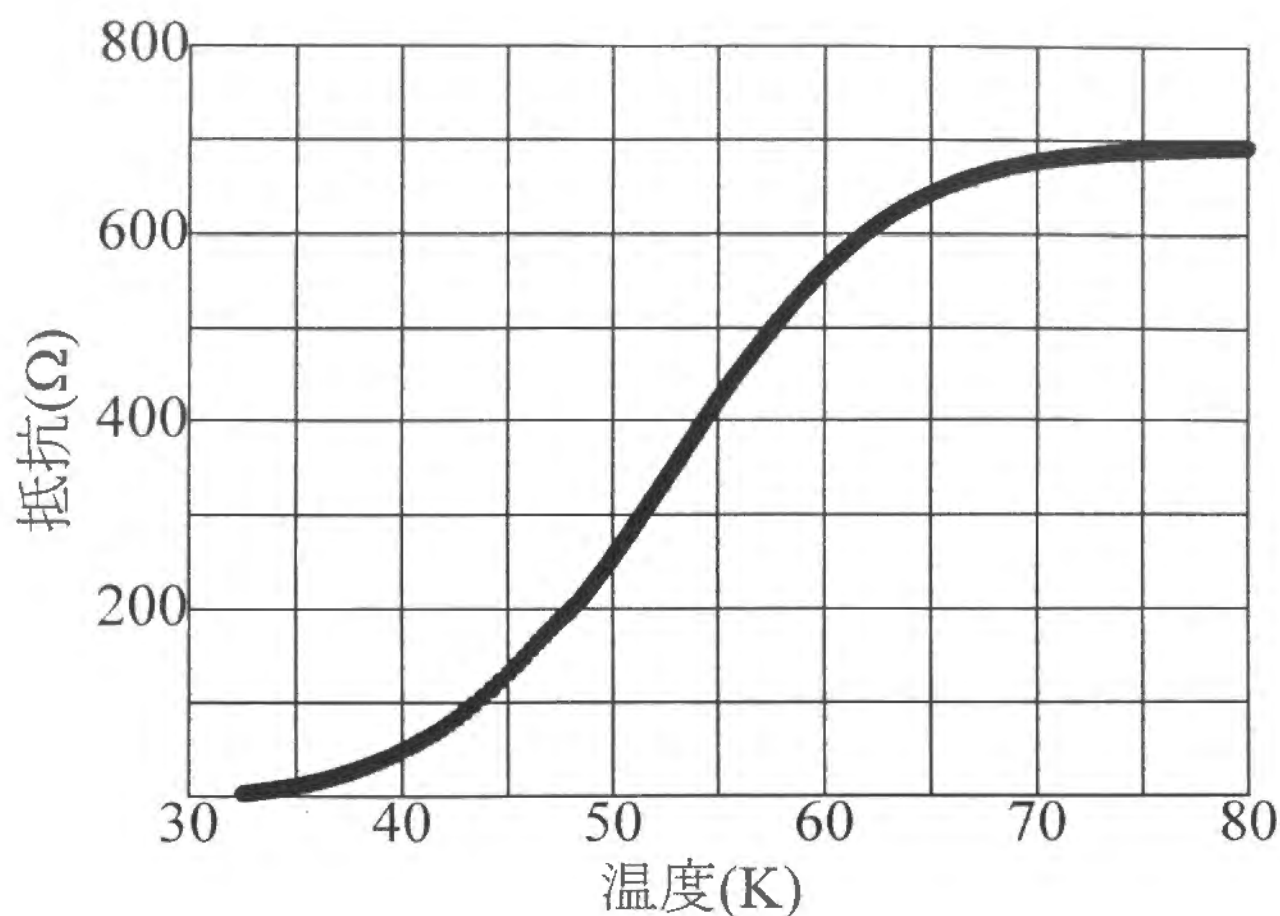


図.A.5-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

A.6 4層膜 (試料 11)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に PrBCO を 6 層積み、その上に YBCO 4 層膜が積層された試料である。その上には、保護膜として SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されていて、誘電体として、 SrTiO_3 が 1800\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 400\AA 蒸着されている。また、 PrBCO と YBCO と SrTiO_3 保護膜の蒸着は 680°C で行い、誘電体の蒸着温度は、 695°C で行った。酸素の吹き付け方向は、 PrBCO 、 YBCO 、保護膜に対しては、図.3-1 の平面図の下側から吹き付け、誘電体の蒸着のときは、右側から吹きつけた。ここでは、 PrBCO 膜と YBCO 膜の 1 層分の膜厚計の読みとしては、 21\AA を使った。マスクには、3 章で述べた小さいパターンのマスクを使っている。

誘電体の膜厚方向の抵抗は、室温で、 $20\text{k}\Omega$ であり、 77K でも $29\text{k}\Omega$ しかなく、ゲート電圧耐性は非常に弱かった。リーク電流が $0.1\mu\text{A}$ になるゲート電圧は、 50K では 0.03V であった。

4 端子測定用の足の抵抗は、室温で $10\text{k}\Omega$ 程度、 77K で $6\text{k}\Omega$ 程度、 4.2K では、 100Ω 程度だったが、更に冷やせば、确实のゼロ抵抗になると思われる。

抵抗の測定は $0.4\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.A.6-1 に示す。抵抗がゼロになる温度は、 61.5K であった。ゲート電圧はほとんどかからず、ここでは、正常状態の抵抗の電界効果だけを求めておくと、ゲート電圧 0.05V に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.1\% \quad (103)$$

であった。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で、抵抗は下がり、正のゲート電圧で、抵抗は増大していた。

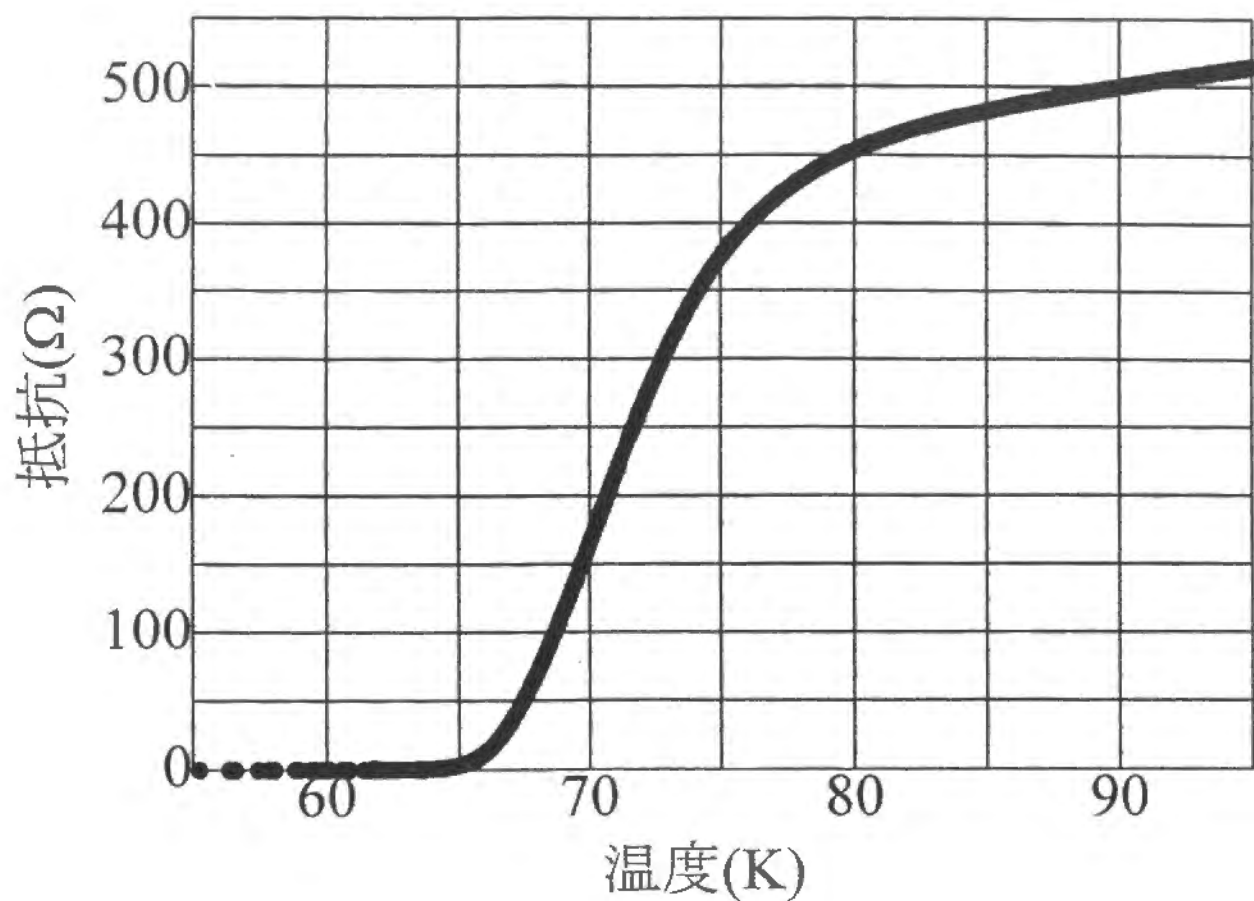


図.A.6-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

A.7 5層膜 (試料 12)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に PrBCO を 3 層積み、その上に YBCO 5 層膜が積層された試料である。その上には、保護膜として SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されていて、誘電体として、 SrTiO_3 が 1200\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 400\AA 蒸着されている。ここで、 PrBCO を薄くしているのは、 SrTiO_3 が段差のために割れるのを防ぐために、誘電体よりも下の層を薄くする必要があるからである。また、 PrBCO と YBCO と SrTiO_3 保護膜の蒸着は 680°C で行い、誘電体の蒸着温度は、 695°C で行った。酸素の吹き付け方向は、 PrBCO と YBCO と保護膜に対しては、図.3-1 の平面図の下側から、誘電体に対しては、右側からである。ここでは、 PrBCO 膜と YBCO 膜の 1 層分の膜厚計の読みとしては、 21\AA を使った。マスクには、3 章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。

誘電体の膜厚方向の抵抗は、室温で、 $7\text{k}\Omega$ であり、 77K でも $8\text{k}\Omega$ しかなく、ゲート電圧耐性は非常に弱かった。リーク電流が $0.1\mu\text{A}$ になるゲート電圧は、 77K では 0.02V であった。また、ゲート電圧耐性は、さらに低温になってもあまり改善されなかった。

4 端子測定用の足の抵抗は、室温で $5\text{k}\Omega$ 程度、 77K で $2\text{k}\Omega$ 程度、その後、ゼロ抵抗の超伝導状態になった。

抵抗の測定は $0.5\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.A.7-1 に示す。ゲート電圧はほとんどかからず、ここでは、正常状態の抵抗の電界効果だけを求めておくと、ゲート電圧 0.02V に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.06\% \quad (104)$$

であった。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で、抵抗は下がり、正のゲート電圧で、抵抗は増大していた。

さらに、厚い YBCO 薄膜での測定のために、6 層膜をこの構造で作ろうと試みた。しかし、誘電体のゲート電圧耐性を強くするために誘電体の蒸着温度を 690°C から、 710°C まで、温度を変えて試したのではあるが、一度も、測定出来るだけのゲート電圧耐性を持った誘電体が作成出来なかった。そのため、この章と 6 章で述べた構造の試料に関して、もっとも厚い薄膜は、5 層膜である。

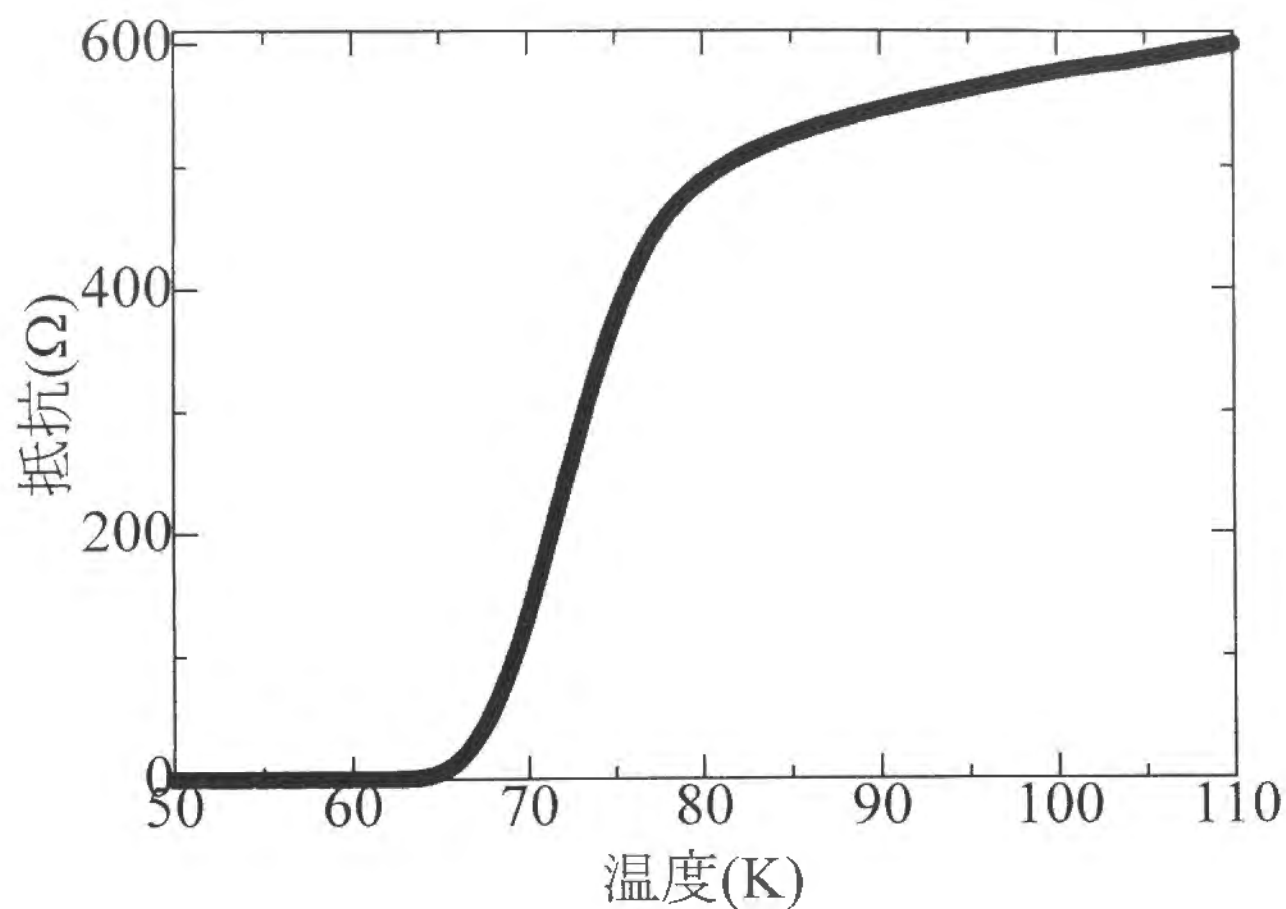


図.A.7-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

B 誘電体に BaTiO_3 を使った試料

我々は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) を用いて、電界効果の実験を行ったのであるが、電界効果のためのコンデンサーとしては、 SrTiO_3 と BaTiO_3 の2つの強誘電体を使った。特徴としては、 SrTiO_3 膜の方は、比誘電率が大きく、少ないゲート電圧で大きなキャリアー変化を達成することが出来るのだが、リーク電流が大きくゲート電圧耐性が弱い。そのため、大きなゲート電圧での測定は出来ない。逆に、 BaTiO_3 膜は、比誘電率が比較的小さいのであるが、ゲート電圧耐性は強い。そのため、同じリーク電流の元では、 SrTiO_3 膜を使った試料より、大きなゲート電圧をかけることが出来る。試料作成の時期などの違いにより、上記2種類の試料には形状の違いもある。3章では、誘電体として SrTiO_3 を使った試料について述べた。ここでは、誘電体として BaTiO_3 を使った試料について述べる。この節で述べる試料は、反応性蒸着法によって誘電体も作られていて、超伝導体薄膜の上に誘電体が積層されている。我々は、これを正構造の試料と呼んでいる。また、超伝導体薄膜と誘電体薄膜の連続蒸着によって、誘電体のゲート電圧耐性を良くした結果についても述べる。

電界効果の実験をはじめた当初、電界効果のためのコンデンサーとして、 BaTiO_3 を使っていた。その理由は、 SrTiO_3 を作るための Sr は、抵抗加熱で蒸発させる必要があり、たくさん量を蒸着する事が出来ず、厚い膜の作成が難しかったからである。 BaTiO_3 の誘電体薄膜の作成において、 1000\AA 以下の薄い膜では、抵抗が非常に小さく上部電極と超伝体層が、ショートすることがわかっていて、図.B.0-1 に BaTiO_3 を誘電体として利用していたときの試料の構造を示す。この構造の場合、キャリアー変化が測定される部分の超伝導体全体に一樣に起きてはいないため、測定される抵抗値にキャリアー変化の起きていない部分からの寄与が加算されるという欠点がある。、図.3-1 の構造でも作成したが、誘電体のゲート電圧耐性の強い試料が作成出来なかったので、この論文では述べない。

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PrBCO) を 6UC 積層し、その上に YBCO 膜を 2 層蒸着して作成する。また、YBCO の 6 層膜も作ったが、この場合は、PrBCO 層は積層していない。その後、 SrTiO_3 の保護膜を 30\AA 積み、ここで、一度温度を下げる。ここまでは、酸素分圧 10^{-2}Torr で、マスクは使わずに蒸着を行い、蒸着温度は、 670°C である。ここで、3章で述べた誘電体として SrTiO_3 を使った試料と蒸着温度が違うのは、基

板温度測定用の熱電対の位置が違うためにモニターする温度が違うためである。モニターする温度は、YBCO 薄膜の成膜を実際に行ってみて決めている。また、保護膜に SrTiO_3 を使うのは、誘電体層の Ba が YBCO 層にとけ込むのを防ぐ効果がある。次に、4 端子測定用の電極のために誘電体を積まない部分があるので、その部分を基板面から 1 mm 浮かせた 2 つのマスクで隠し、温度を 690 °C まで上げて、 BaTiO_3 を 2000 Å 蒸着する。酸素の吹き付けは、図.B.0-1 の平面図の右側からおこなったので、左のマスクの下側にある部分の試料には酸素が流れ込み、右側のマスクの下にある部分の試料にはほとんど流れ込まない。誘電体の蒸着温度は、YBCO へのダメージを考えるとなるべく低い温度で行いたいのであるが、低い温度で誘電体を蒸着すると、誘電体の抵抗が低くなってしまう。当初、低い温度で誘電体を積層する試料から始め、徐々に、誘電体の蒸着温度を上げていき、十分な高抵抗の誘電体を蒸着するのに必要な温度は、690 °C であったため、この温度で蒸着している。その後、100 Torr の酸素中で冷やし、室温で銀蒸着用の蒸着機を使い、500 Å の厚さの銀電極を蒸着した。その他の構造も使ったが、それは、データーとともに説明する。

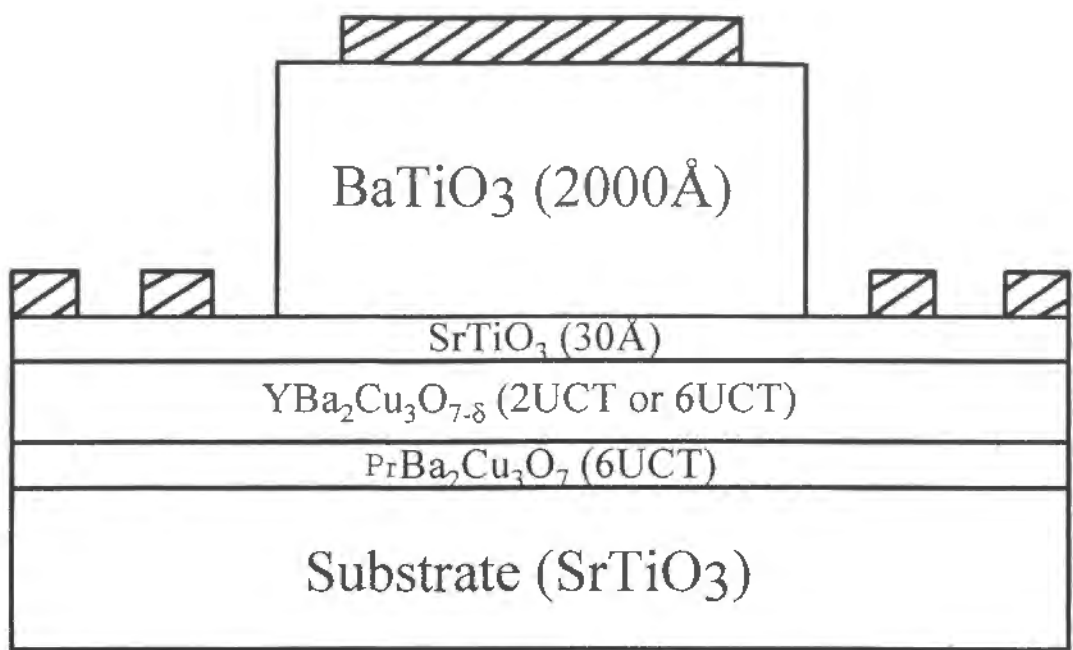
BaTiO_3 の膜厚方向の抵抗は、誘電体がきちんと作成出来た場合は、非常に大きな抵抗になり、そうでない場合は、100 Ω 以下の非常に小さな抵抗となるので、室温で、誘電体の膜厚方向の抵抗を測り、テスターでは測定できないくらい大きい抵抗を持つ試料だけを測定した。この節で述べるデーターはすべてゼロ磁場中である。

BaTiO_3 は強誘電体転移の転移温度が、400 K ぐらいであり、低温では、その誘電率は、温度が下がるにつれて減少していく。 BaTiO_3 の静電容量の温度変化について測定したデーターを、図.B.0-2 に示す。この試料は、 $\text{MgO}(001)$ 基板上に蒸着された、2000 Å の BaTiO_3 薄膜である。誘電体全体の面積は、19 mm × 10 mm であるが、誘電体として測定されている面積に当たるのは、その電極の大きさであり、それは、4 mm × 2 mm である。下部には、導電性の YBCO が積層されていて、下部電極の役目を果たしている。この、試料の静電容量を、LCR メーターで測定した。測定周波数には 1 kHz と 120 Hz を使ったが、ここでは、120 Hz の周波数で測定したデーターを示した。エキサイテーション電圧は 400 mV である。比誘電率 ϵ_r の値は、77 K で $\epsilon_r \sim 157$ であり、室温では $\epsilon_r \sim 242$ であった。また、比誘電率の温度変化は、 $\epsilon_r \propto \sqrt{T_c/(T - T_c)}$ という形でフィット出来て、400 K を強誘電体転移点 T_c と

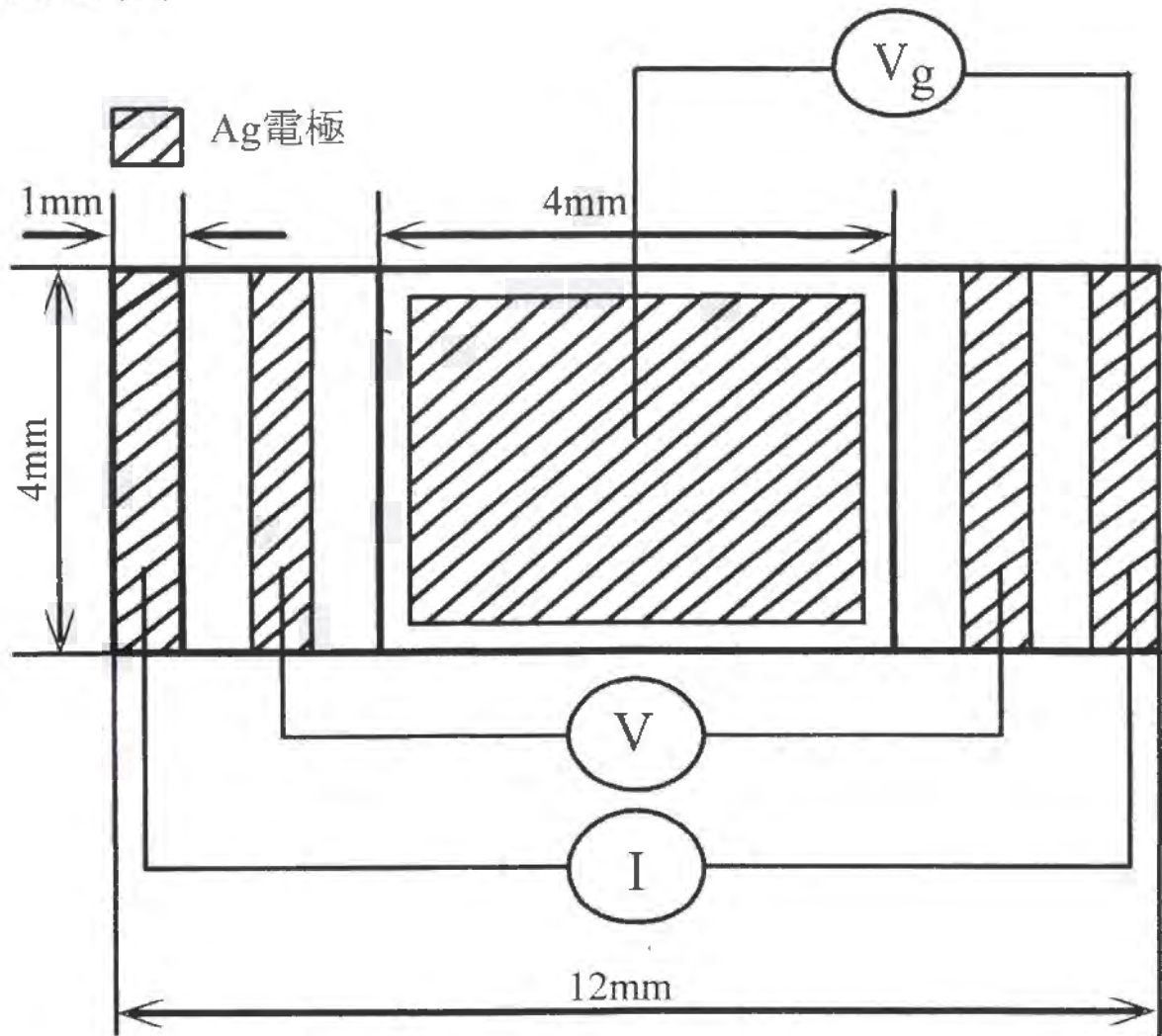
する2次相転移の式によく合っていた。

つぎに、この節のはじめの3節で述べる試料の抵抗の温度変化を、図.B.0-3にしめす。ここでは、ゲート電圧はかかっていない。測定のための電流は、 $0.1\mu\text{A}$ である。グラフ中では、抵抗は、温度が100Kでの値で割っており、温度が100Kでの抵抗の値は、YBCOの6層膜である試料15が、 430Ω である。この試料は、3節で述べられる。また、試料13の抵抗は、 7489Ω であり、これは、1節で述べられる試料である。試料14の抵抗は、 3563Ω であり、これは、2節で述べられる。試料13と試料14の2つの薄膜は、YBCOの2層膜である。グラフ中では、抵抗の温度変化の温度微分が最大になるところに矢印をいれたが、その温度はそれぞれ、試料13、試料14、試料15について、63K、60K、75Kであった。さらに、抵抗がゼロになる温度は、それぞれ、試料13、試料14、試料15について、18K、5K、69Kであった。試料14においては、明確に2段転移が見えている。

ただし、この節で述べる最初の3つの試料は、この章のはじめでその形を述べたが、直列に余分な抵抗成分が、測定データーに混じっているのもので、それが、電界効果の測定データーに対しては、電界効果を規格化するときの抵抗の値にエラーを与える。そのため、この規格化する抵抗を試料の面積比から補正した。その後の節の試料については、面内方向のキャリアーの変化を一様にするためにマスク・パターンを改良していたときのものであり、むしろ、 SrTiO_3 を使った試料の構造に近く、この補正は必要がない。ただし、詳しい構造については、データーとともに適宜述べる。



(a) 積層図



(b) 平面図

図.B.0-1 BaTiO_3 を誘電体として利用した
試料の模式図

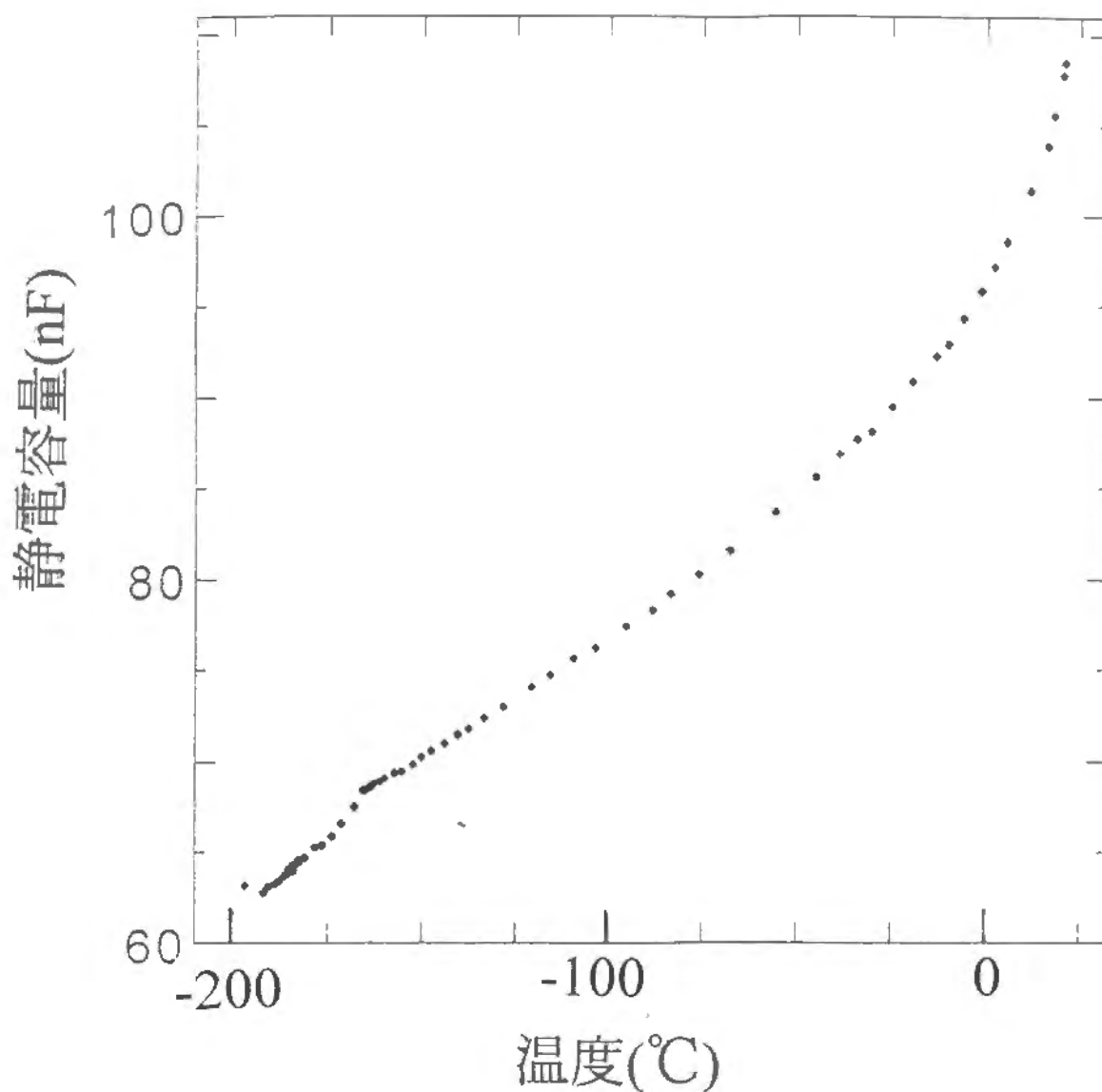


図.B.0-2 誘電体の静電容量の
温度変化

かけた電圧は、 $V_g=0.4V$ であり、
その周波数は120Hz、また、
磁場の強さは $H=0T$ である。

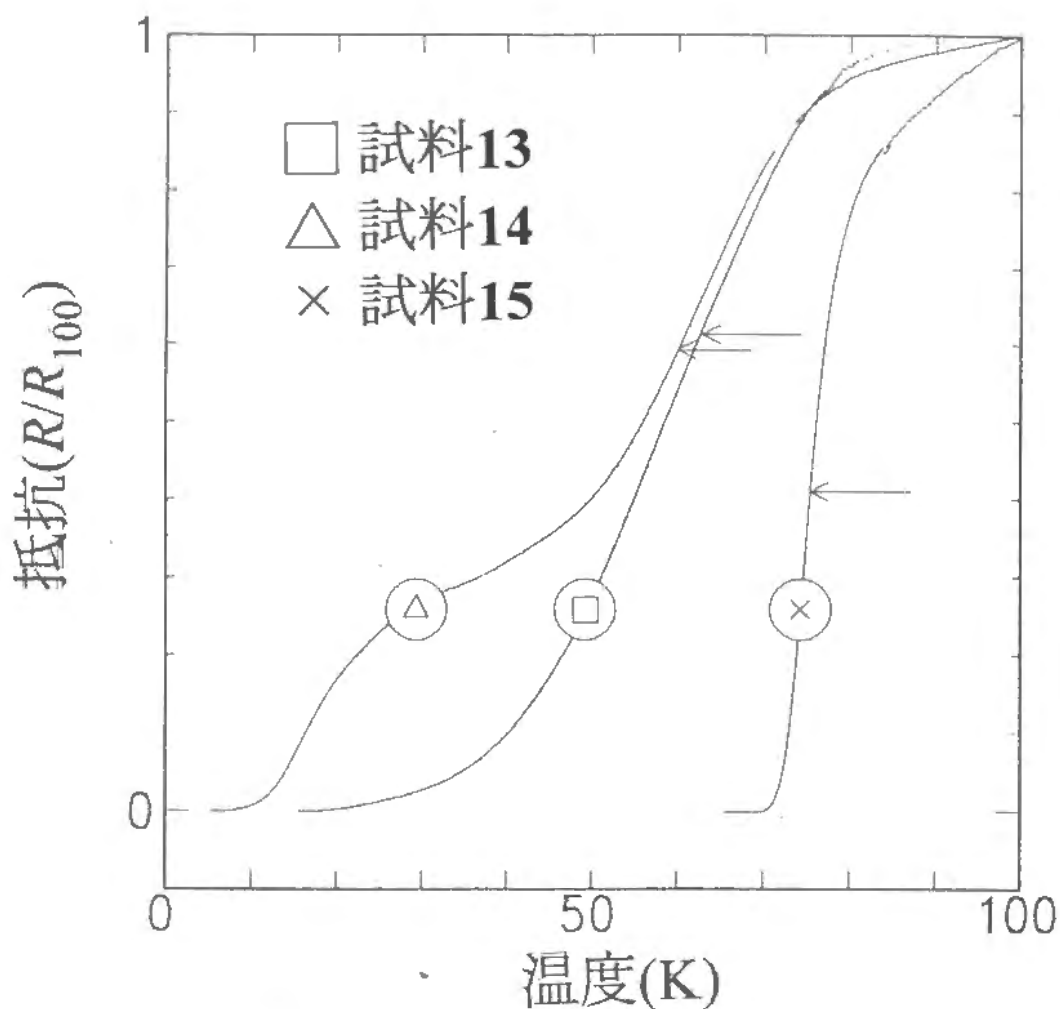


図.B.0-3 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。
抵抗の値は100Kでの値で規格化した。

矢印は抵抗の温度変化の温度微分が最大になる点である。

×は、6層膜であり、○と□は2層膜である。

B.1 2層膜 (試料 13)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に PrBCO を 6 層積み、その上に YBCO 2 層膜が積層された試料である。その上には、保護膜の SrTiO_3 が 15\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 BaTiO_3 が 2000\AA 積まれている。また、電極は銀電極が 500\AA 蒸着されている。蒸着温度は、 PrBCO 、 YBCO 、 SrTiO_3 は 670°C であり、 BaTiO_3 は 690°C である。

まず、誘電体の電流電圧特性を図.B.1-1 に示す。測定温度は 7.1K であるが、 BaTiO_3 の電流電圧特性は、 SrTiO_3 の電流電圧特性と比べて、比較的高い電圧まで、リーク電流が小さいのがわかる。つまり、ゲート電圧耐性が強いのである。

抵抗の電界効果による変化を、図.B.1-2 に示す。ここで、測定のための電流は、 $0.1\mu\text{A}$ である。また、測定温度は、 72.8K である。負のゲート電圧では抵抗は減少し、正のゲート電圧では抵抗は増加して、抵抗のゲート電圧依存性は線形に変化しているのがわかる。

もう少し低温で抵抗の低いところでの抵抗の電界効果による変化を、図.B.1-3 に示す。測定温度は、 33.2K である。この温度では、負のゲート電圧でも、正のゲート電圧でも、抵抗は増大し、そのゲート電圧依存性は、非線形である。

図.B.1-4 に、いま述べた抵抗の電界効果の温度変化を示す。抵抗のゲート電圧依存性には、2 種類あったので、それは記号で区別して、抵抗の電界効果の絶対値をプロットしてある。ただし、値は、電界効果による抵抗の変化をゲート電圧のかかっていないときの抵抗で規格化してある。また、プロットしたデータは、ゲート電圧 $\pm 0.5\text{V}$ であり、絶対値をとって平均化している。高温では、図.B.1-2 のように抵抗はゲート電圧に対して線形に変化し、この形のデータは黒い点で示す。また、低温では、図.B.1-3 のように抵抗はゲート電圧に対して非線形に依存するが、この形のデータはクロス印であらわす。温度変化としては、抵抗の温度微分が最大値をとる温度よりも高温ではほぼ一定値でありゲート電圧依存性は線形であるが、温度が下がる共に減少し、この線形の電界効果は見えなくなってしまう。その後、非線形の電界効果が見えはじめ、低温で増大していく。この電界効果の減少は、試料の構造上の問題であるが、低温での非線形の電界効果とともに、次節でまとめて議論する

ここで、この高温での一定値の部分から、正常状態の抵抗の電界効果を求めておくと、

ゲート電圧 $\pm 0.5\text{V}$ に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.96\% \quad (105)$$

であった。

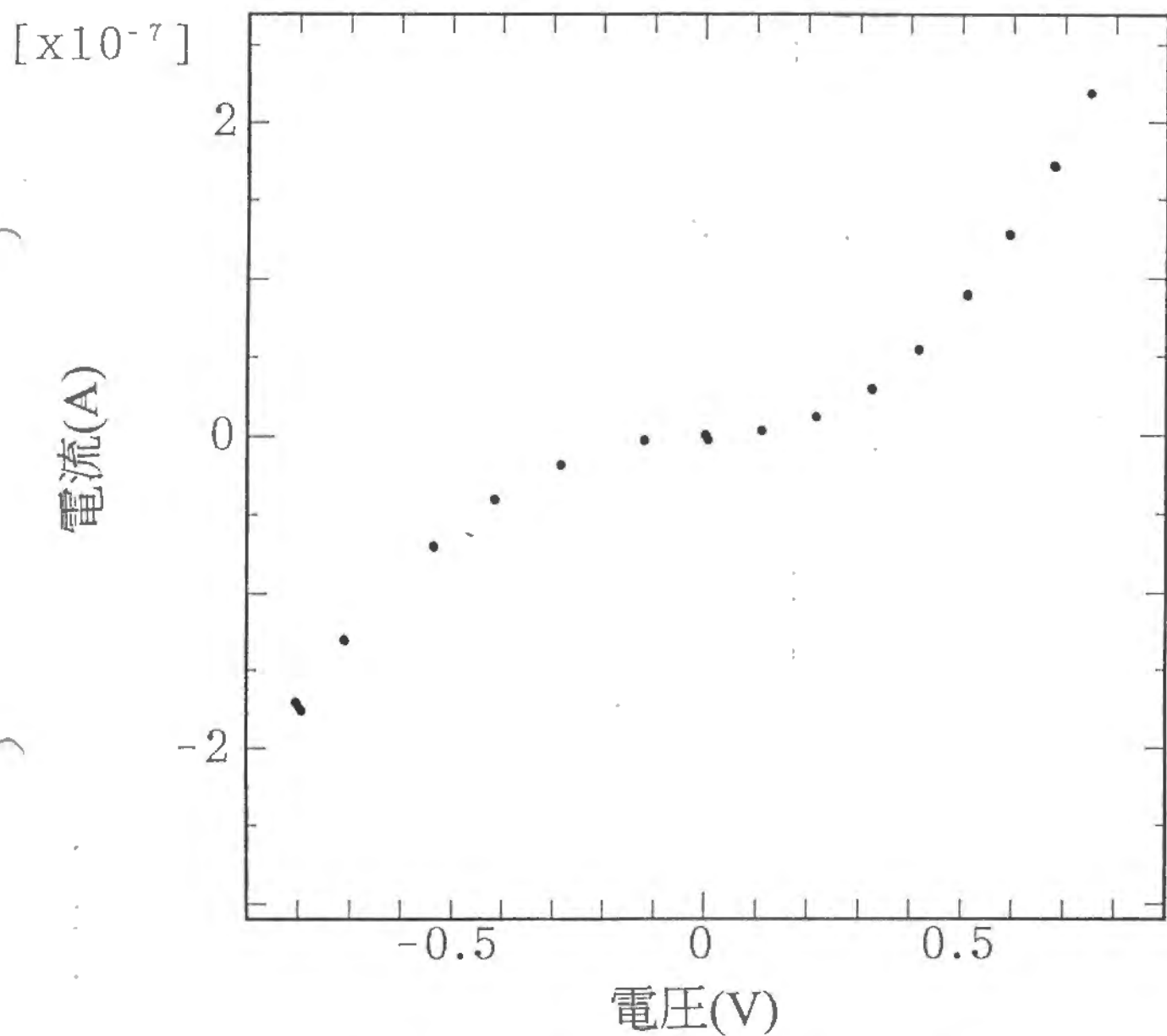


図.B.1-1 誘電体の電流電圧特性

測定温度は、 $T=7.1\text{K}$ であり、
磁場はかかっていない。

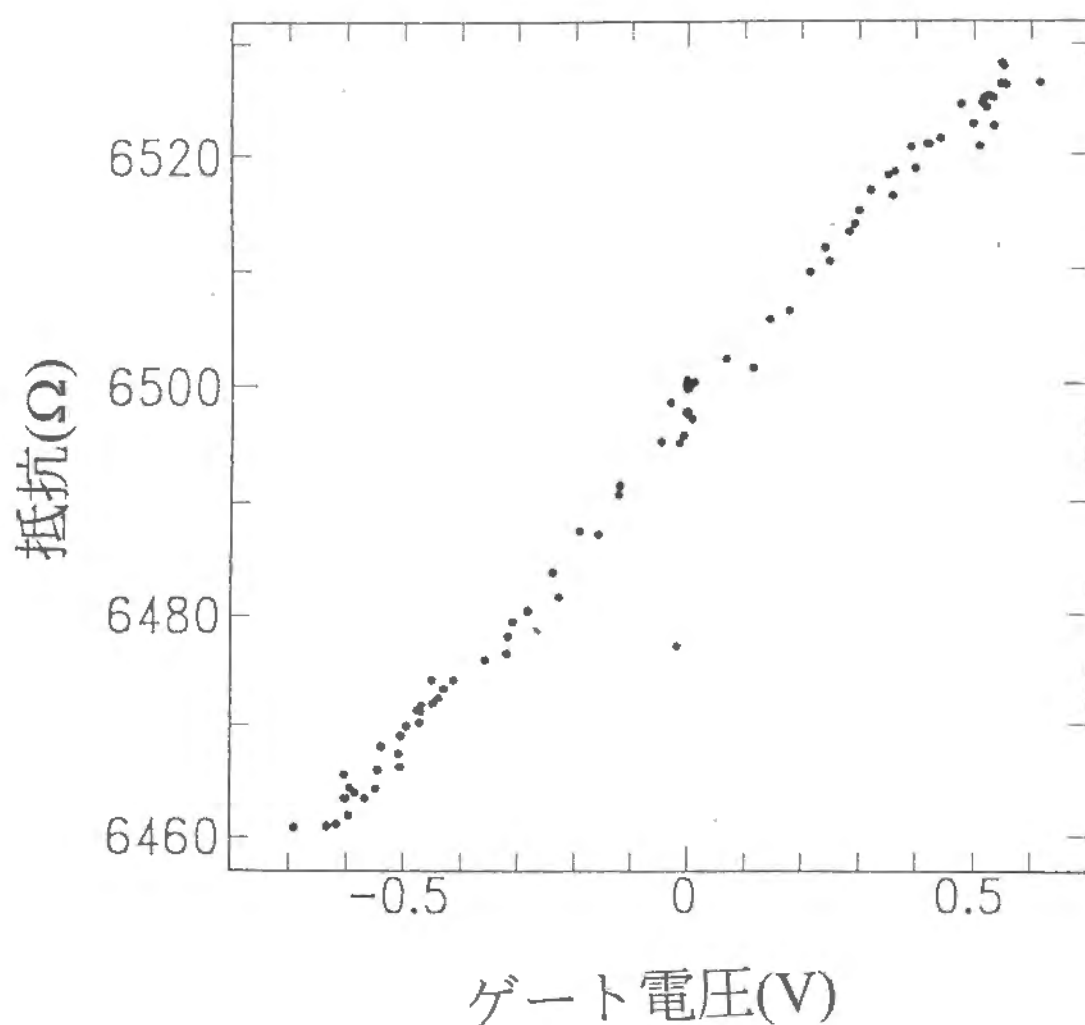


図.B.1-2 抵抗のゲート電圧依存性

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
温度は $T=72.8\text{K}$ 。

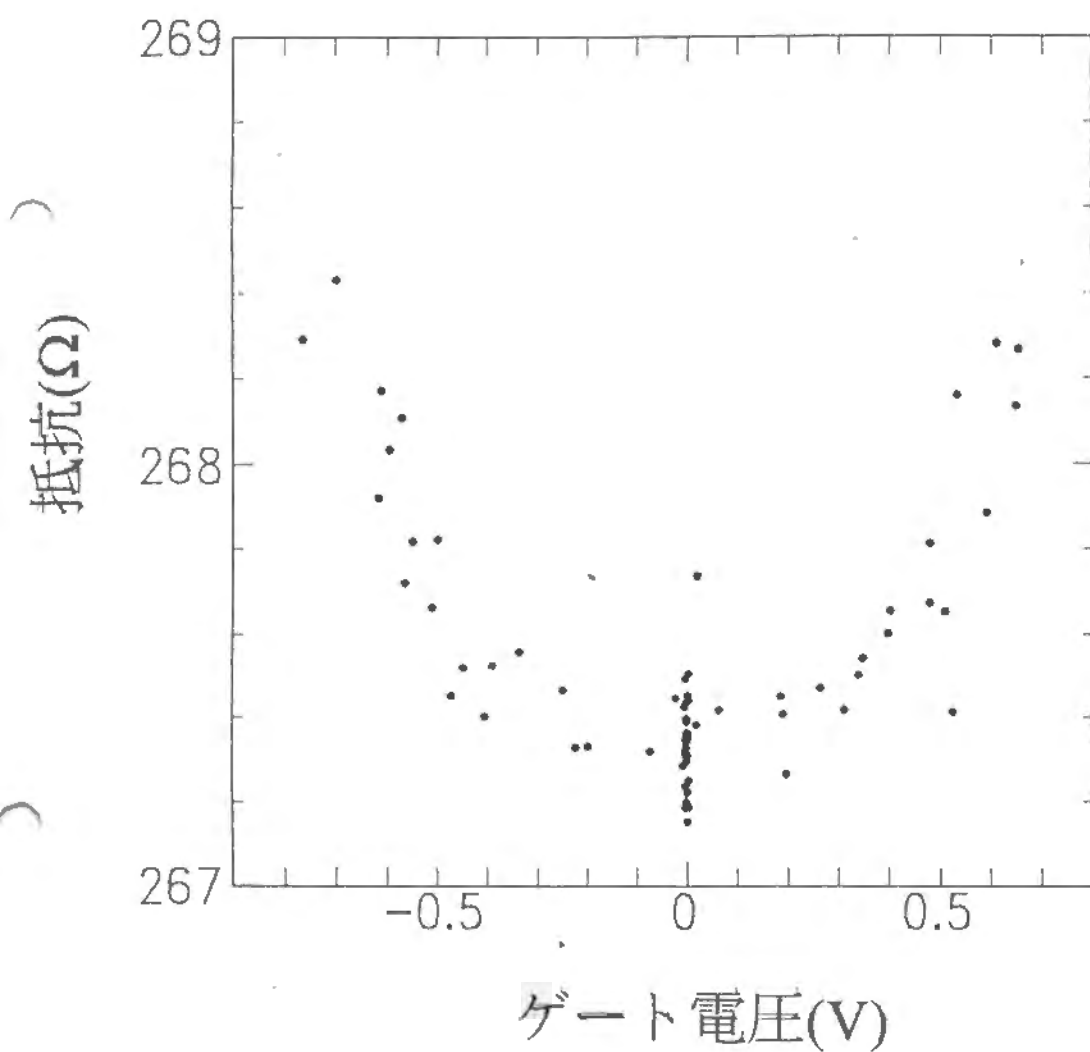


図.B.1-3 抵抗のゲート電圧依存性

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
温度は $T=33.2\text{K}$ 。

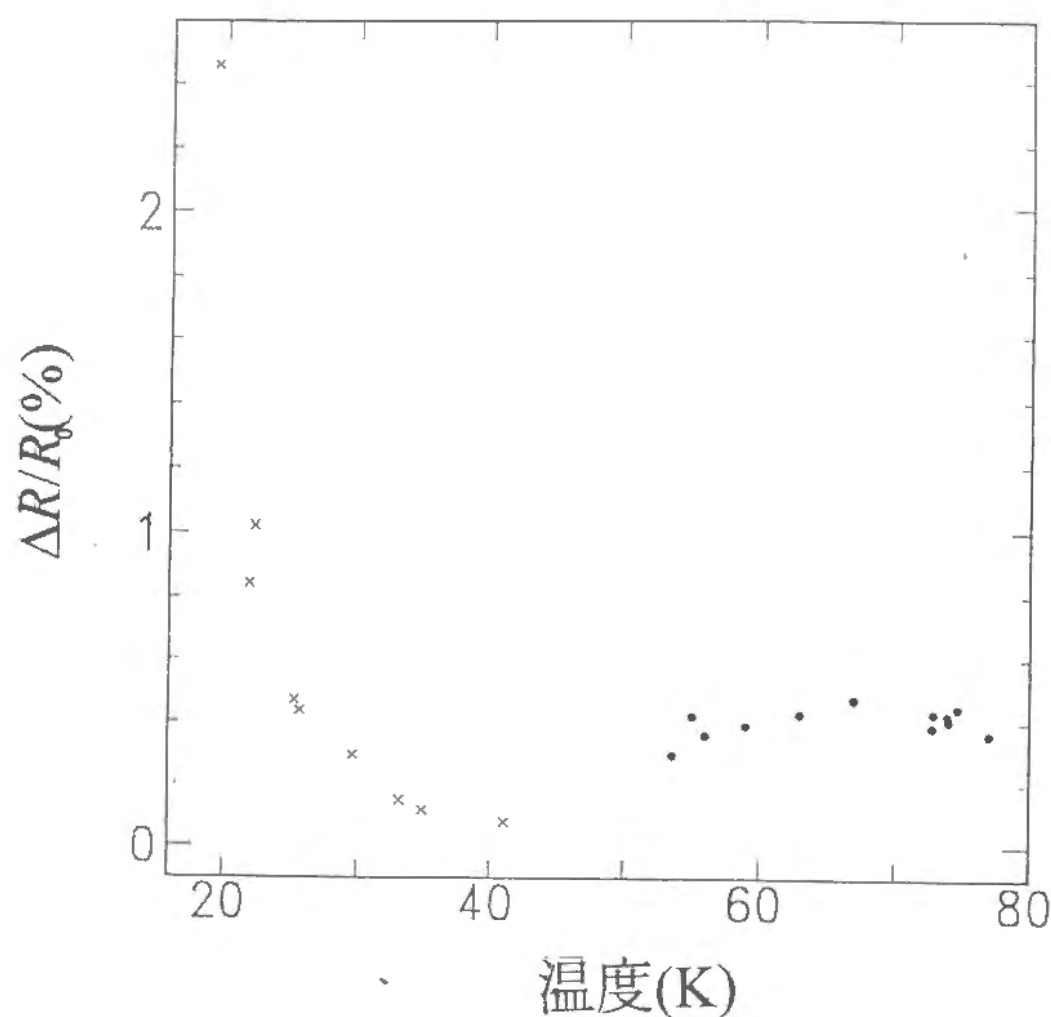


図.B.1-4 抵抗の電界効果の
温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
ゲート電圧は $V_g=\pm 0.5\text{V}$ 。
点印は抵抗がゲート電圧に
線形依存している点であり、
×印では非線形に依存している。

B.2 2層膜 (試料 14)

この試料は、PrBCO の 6 層膜の上に成膜した YBCO の 2 層膜である。保護膜としては、SrTiO₃ が 15Å 積まれ、誘電体層は、BaTiO₃ が 2000Å 蒸着されている。また、電極は銀電極が 500Å 蒸着されている。蒸着温度は、PrBCO、YBCO、SrTiO₃ は 670℃ であり、BaTiO₃ は 690℃ である。

抵抗の電界効果の温度変化を図.B.2-1 に示す。ここで、測定のための電流は、0.1μA である。抵抗の変化の電界効果は、絶対値をとり、ゲート電圧のかかっていないときの抵抗で規格化してある。ゲート電圧 -1V と +1V のデータをプロットしてある。ここでも、前節と同じように、抵抗のゲート電圧依存性には、2 種類あったのだが、高温では、抵抗はゲート電圧に対して線形に変化し、また、低温では、ゲート電圧に対して非線形に依存していた。温度変化としては、抵抗の温度微分が最大値をとる温度よりも高温ではほぼ一定値であり、温度が下がる共に減少し、線形の電界効果は見えなくなってしまう。その後、非線形の電界効果が見えはじめ、低温で増大していく。

ここで、この一定値の部分から、正常状態の抵抗の電界効果を求めておくと、ゲート電圧 ±1V に対して、絶対値の平均値をとって、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.85\% \quad (106)$$

であった。

抵抗の電界効果の減少であるが、それは、この試料の構造のためである。この試料は、図.B.0-1 のような構造なのであるが、超伝導体層には、その上に誘電体層が積まれている部分と誘電体層が積まれていない部分とがある。この 2 つの部分の抵抗を、それぞれ、 R_1 、 R_2 とする。ここで、誘電体層が積まれていない部分の超伝導体層の方が、超伝導転移温度が低いのである。このために、図.B.0-3 で抵抗の温度変化が 2 段になっているのである。しかし、電界効果は、 R_1 の方にしかあらわれないので、ここで考えている量は次のようになる。

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\Delta R_1}{R_{10} + R_{20}} \quad (107)$$

ここで、 R_1 の部分の方が超伝導転移温度が高く、 R_{10} と ΔR_1 の方が温度が下がるにつれて

R_{20} よりも先に減少していく。しかし、規格化している抵抗は、2つの抵抗の和であるので、抵抗の高い R_{20} が効いて来て、ここで考えた $\Delta R/R_0$ は温度とともに減少していくのである。前節の試料では、抵抗の温度変化にはっきりとした2段転移の兆候は見えないが、状況は同じであると考えられる。また、2種類の超伝導体層の温度変化がこの節の試料よりも似通っているために、抵抗の電界効果の温度変化の減少もゆるやかである。

次に、低温での非線形の電界効果を考えてみよう。ここで、低温における電流電圧特性と、電圧を電流で微分した抵抗、つまり、微分抵抗の電流依存性を、プロットする。これを、図.B.2-2 にしめす。測定温度は、4.2K である。これをみると、小さい電流のところで、抵抗は、電流が増えると非線形に立ち上がっていくのがわかる。また、この立ち上がりは、温度が上がるにつれてゆるやかになる。それは、これが超伝導体の凝縮相の性質だからである。いま、電界効果を考えると、必ずリーク電流が流れ、リーク電流はゲート電圧が増えると増大する。低温では、このリーク電流のために、抵抗が変化させられてしまうのである。そして、抵抗のリーク電流依存性が非線形であることから、ゲート電圧に対して非線形の電界効果が観測されるのである。このような、電界効果が観測されるのは、この試料において、マスキングの問題で、2種類以上の超伝導体が存在するからである。特に、図.B.0-1 において、誘電体層の端の部分の下にある超伝導体は、転移温度も低く臨界電流も低いであろう。そして、そこでの電界効果が見えてしまうために、非線形の電界効果があらわれるのである。

この試料での低温での非線形の電界効果を、図.B.2-3 に示す。測定温度は、10K である。

以上の問題は、蒸着の際のマスキングの改良によって、以後、解決されている。正常状態の抵抗の電界効果に関しては、抵抗の電界効果の減少の原因となっている直列の抵抗接続による誤差は、7章で、他の試料と比べる際には、その面積の比から補正した。

この節を終わるにあたって、最後に、高温での電流電圧特性と、微分抵抗の電流依存性を示しておこう。図.B.2-4 である。ここでは、電流電圧特性はオーミックであるが、微分抵抗をみるわかるようにと、抵抗は高電流側で微妙に減少している。ここには、ゲート電圧-1.4V と 0V と +1.4V のデータを示したが、負のゲート電圧では抵抗が下がり、正のゲート電圧では抵抗が増大しているのがわかる。

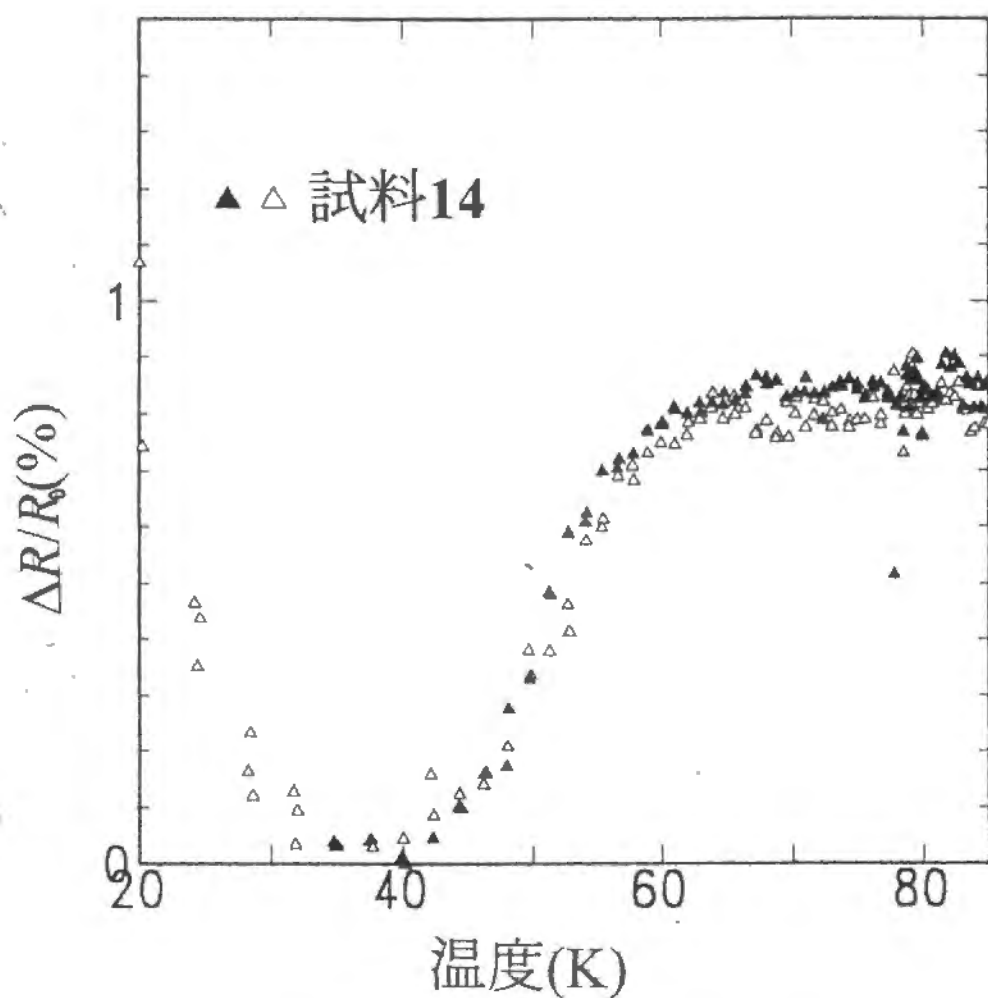


図.B.2-1 抵抗の電界効果
の絶対値の温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
白色の△と黒色の▲は、それぞれ、
 $V_g=-1\text{V}$, $+1\text{V}$ である。

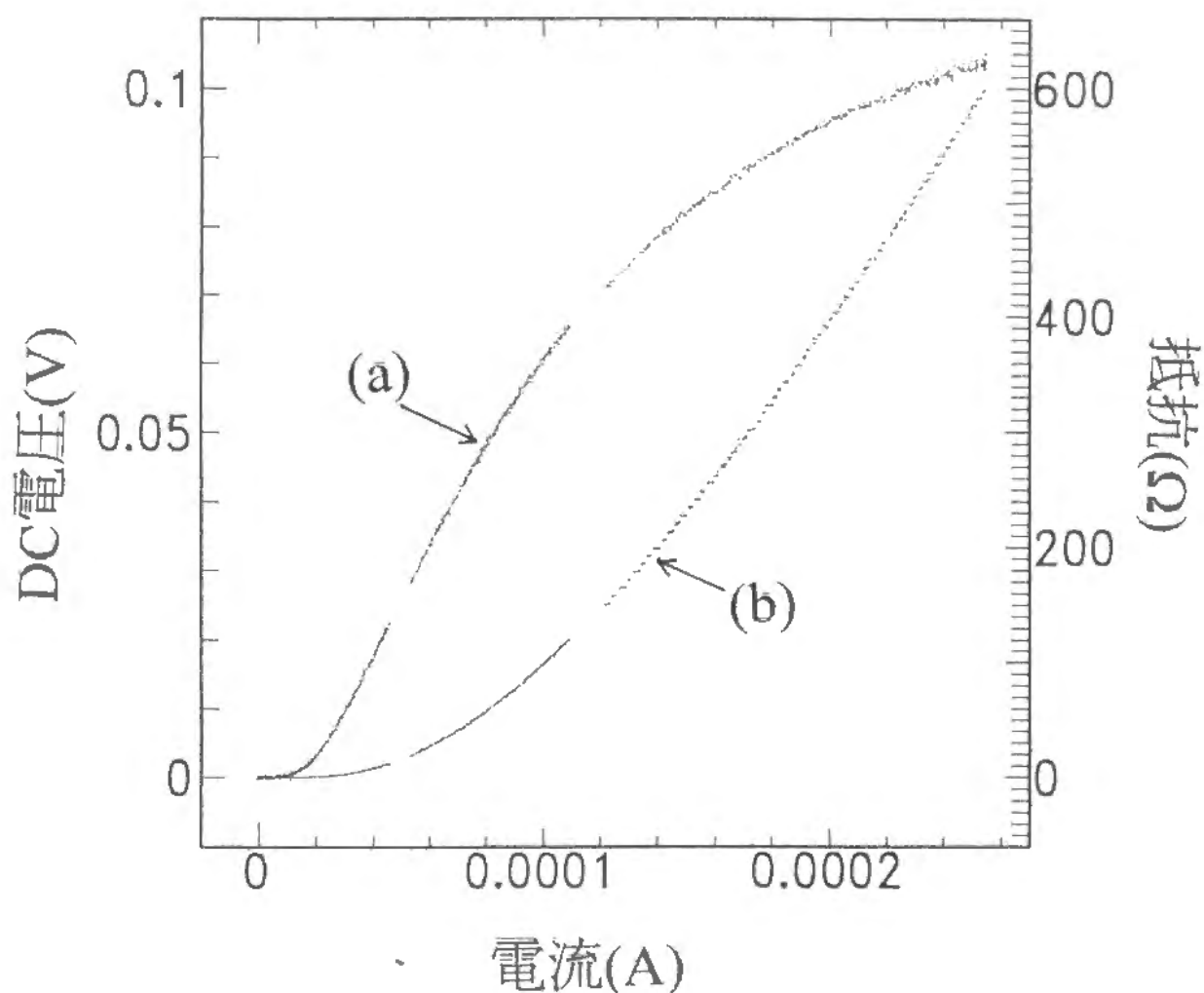


図.B.2-2 抵抗と電圧の電流依存性

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

温度は $T=4.2K$ 。

(a)は微分抵抗であり、
(b)DC電圧である。

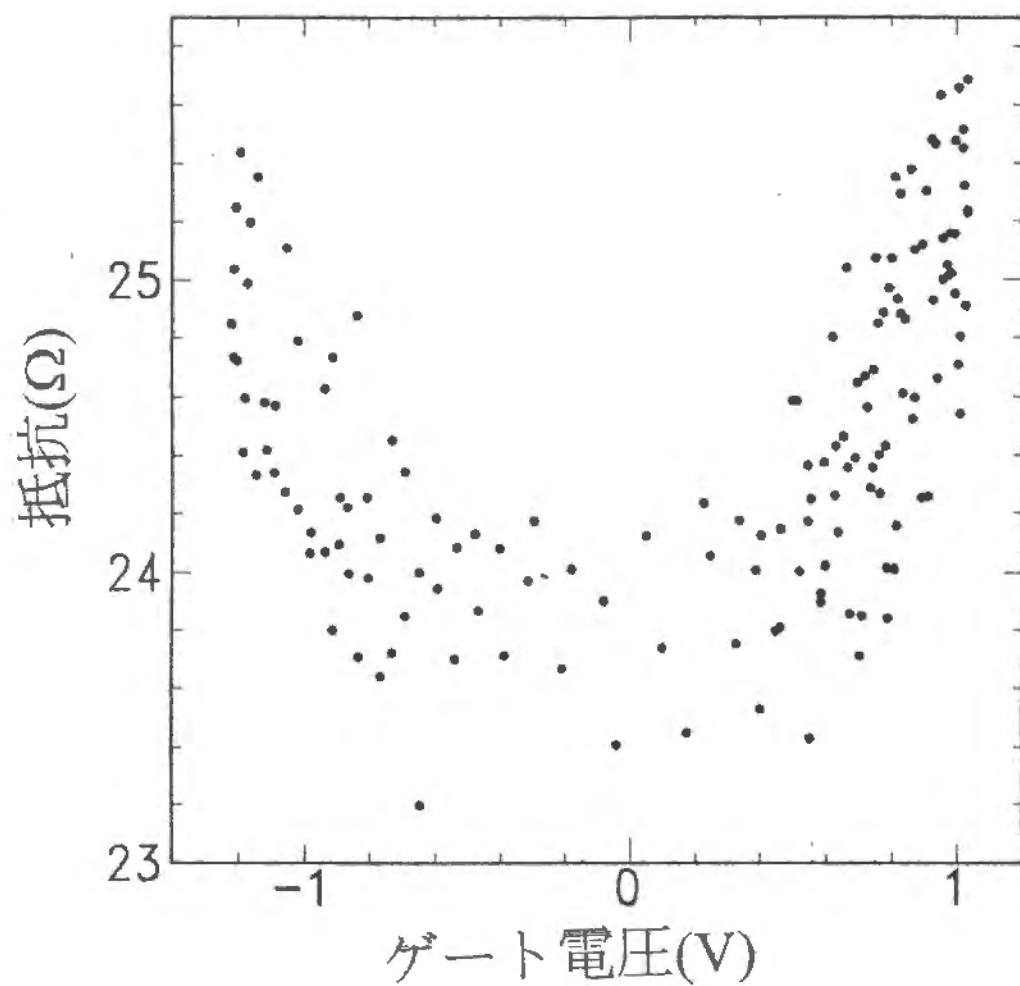


図.B.2-3 抵抗のゲート電圧依存性

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
温度は $T=10.0\text{K}$ 。

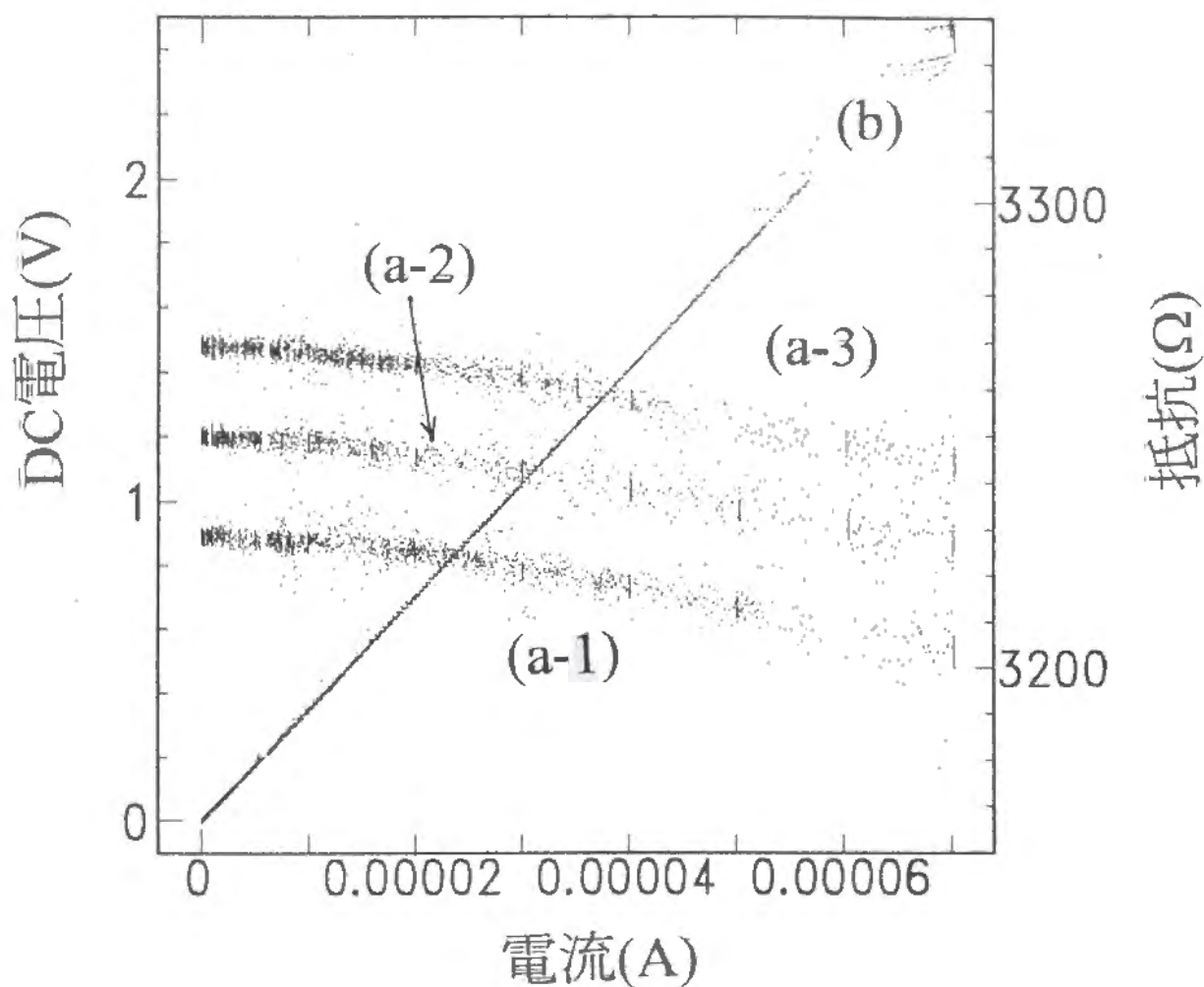


図.B.2-4 抵抗と電圧の電流依存性

磁場の強さは $H=0\text{T}$ で
ある。温度は $T=77\text{K}$ 。

(a-1),(a-2),(a-3)は微分抵抗
であり、それぞれ、 $V_g=-1.4\text{V}$, 0V ,
 $+1.4\text{V}$ である。また、(b)はDC電圧
である。

B.3 6層膜 (試料 15)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に直接 YBCO が 6 層積層された試料である。その上には、保護膜の SrTiO_3 が 15\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 BaTiO_3 が 2000\AA 積まれている。また、電極は銀電極が 500\AA 蒸着されている。蒸着温度は、PrBCO、YBCO、 SrTiO_3 は 670°C であり、 BaTiO_3 は 690°C である。

まず、誘電体の電流電圧特性を図.B.3-1 に示す。グラフ中のひし形であらわされたデータである。測定温度は 77K であるが、 BaTiO_3 の電流電圧特性は、 SrTiO_3 の電流電圧特性と比べて、比較的高い電圧まで、リーク電流が小さいのがわかる。つまり、ゲート電圧耐性が強いのである。

同じ、図.B.3-1 に、抵抗の電界効果による変化が、丸印でプロットしてある。負のゲート電圧では抵抗が減少し、正のゲート電圧では抵抗が増加している。抵抗の電界効果のゲート電圧依存性は、線形に変化しているので、最小 2 乗法で直線をひく。その傾きの温度変化を、図.B.3-2 に示す。ここで、電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。電荷の強さは、ゲート電圧としては、 1V の大きさに対応する。低温では、エラー・バーが大きくなっているが、高温側では、この抵抗の電界効果は一定値を取り、低温で増加した後、減少している。減少の原因は、前節までに述べた試料構造によるものであろう。また、抵抗のゲート電圧依存性は、このグラフの全域で線形であった。ここで、この一定値の部分から、正常状態の抵抗の電界効果を求めておくと、ゲート電圧 $\pm 1\text{V}$ に対して、絶対値の平均値をとって、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n_0}} = 0.14\% \quad (108)$$

であった。

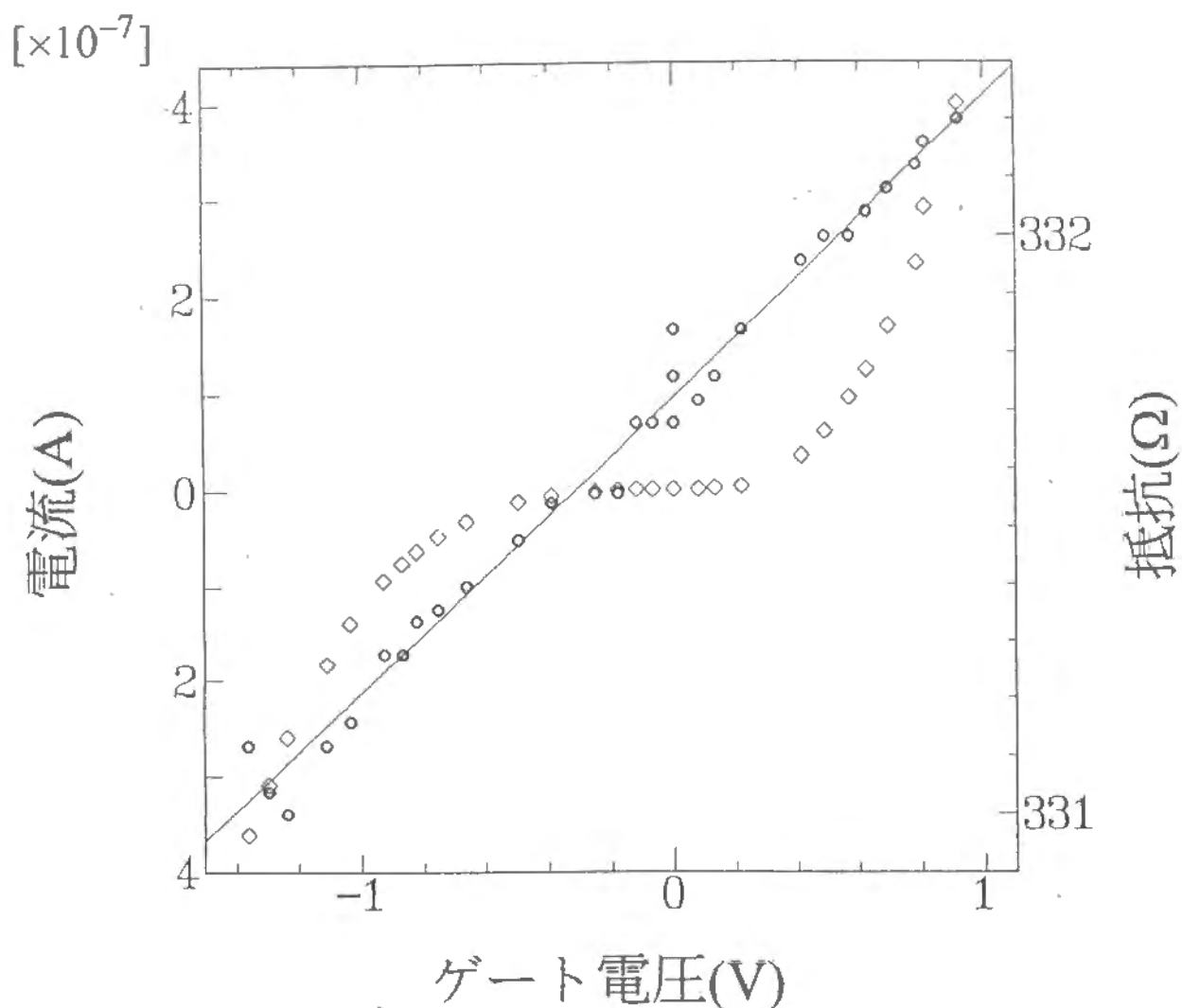


図.B.3-1 抵抗のゲート電圧依存性と
誘電体の電流電圧特性

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
温度は $T=77\text{K}$ 。

菱形は誘電体の電流電圧特性
であり、○は、抵抗のゲート電圧
依存性である。直線は最小2
乗法で引いてある。

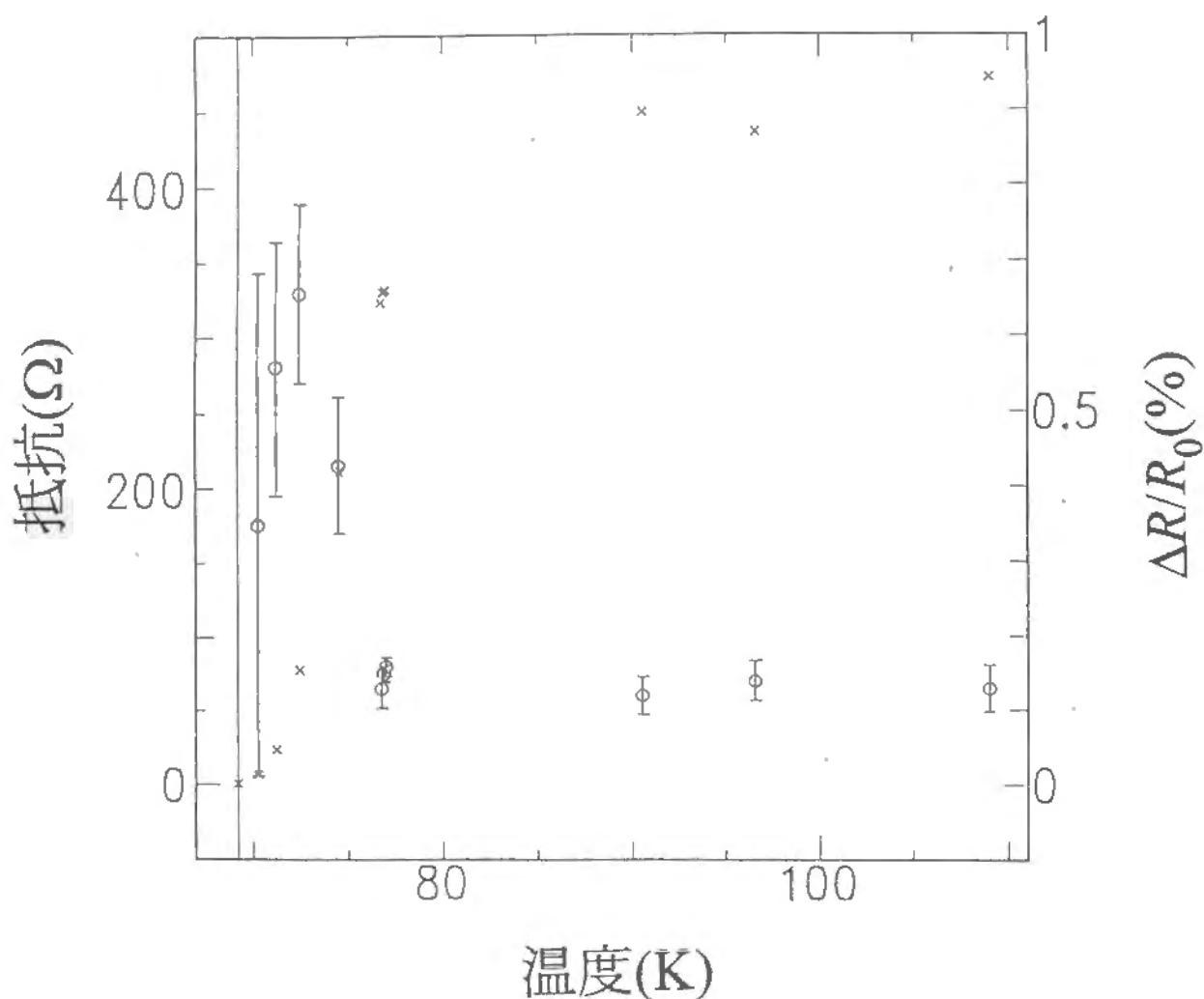


図.B.3-2 抵抗の電界効果と
抵抗の温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
ゲート電圧は $V_g=\pm 1\text{V}$ 。
○は抵抗の電界効果であり、
×はゲート電圧のかかってい
ないときの抵抗である。

B.4 10層膜 (試料 16)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に直接 YBCO が 10 層積層された試料である。その上には、保護膜の SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 BaTiO_3 が 4000\AA 積まれている。また、電極は銀電極が 1000\AA 蒸着されている。この試料のマスクパターンは、後で、図.D.0-5 に示される無限層構造の作成で使ったマスク・パターンと同一であり、マスクの大きさは、大きいパターンのマスクである。酸素の吹き付け方向は、図.D.0-5 の平面図の右の方向からである。また、誘電体は、YBCO の成膜に引き続いて、温度を下げずにそのまま、蒸着している。YBCO の蒸着温度が、 670°C であり、 BaTiO_3 の蒸着温度が 690°C なので、誘電体の蒸着前に温度を少し上げて、移動型のマスクで、4 端子測定用の足の部分を隠して誘電体が蒸着されないようにしてから、 BaTiO_3 を蒸着している。この連続状着による誘電体の成膜は、次節でも述べるように、ゲート電圧耐性の強い誘電体を作成することが出来る。このことは、無限層構造薄膜でも利用したが、無限層構造薄膜における電界効果は、付録 D で議論する。

抵抗の測定に使った電流は、 $0.1\mu\text{A}$ である。この試料の抵抗の温度変化を、図.B.4-1 に示す。磁場はゼロで、ゲート電圧はかかっていない。10層膜ということもあり、抵抗がゼロになる温度は高いが、少し 2 段転移にみえるので、KT 転移については議論しない。

ここでは、抵抗の電界効果の温度変化をみてみよう。これを、図.B.4-2 に示す。ここでは、ゲート電圧 -1V と $+1\text{V}$ のデータを示してある。ここで、電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。負のゲート電圧では、抵抗は減少し、正のゲート電圧では、抵抗は増加している。抵抗の電界変化は高温ではほぼ一定値をとり、低温では、一度減少した後増加している。この減少は、2 段転移と関係があるだろう。ここで、この一定値の部分から、正常状態の抵抗の電界効果を求めておく。絶対値をとって平均をとると、ゲート電圧 $\pm 1\text{V}$ に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.07\% \quad (109)$$

であった。

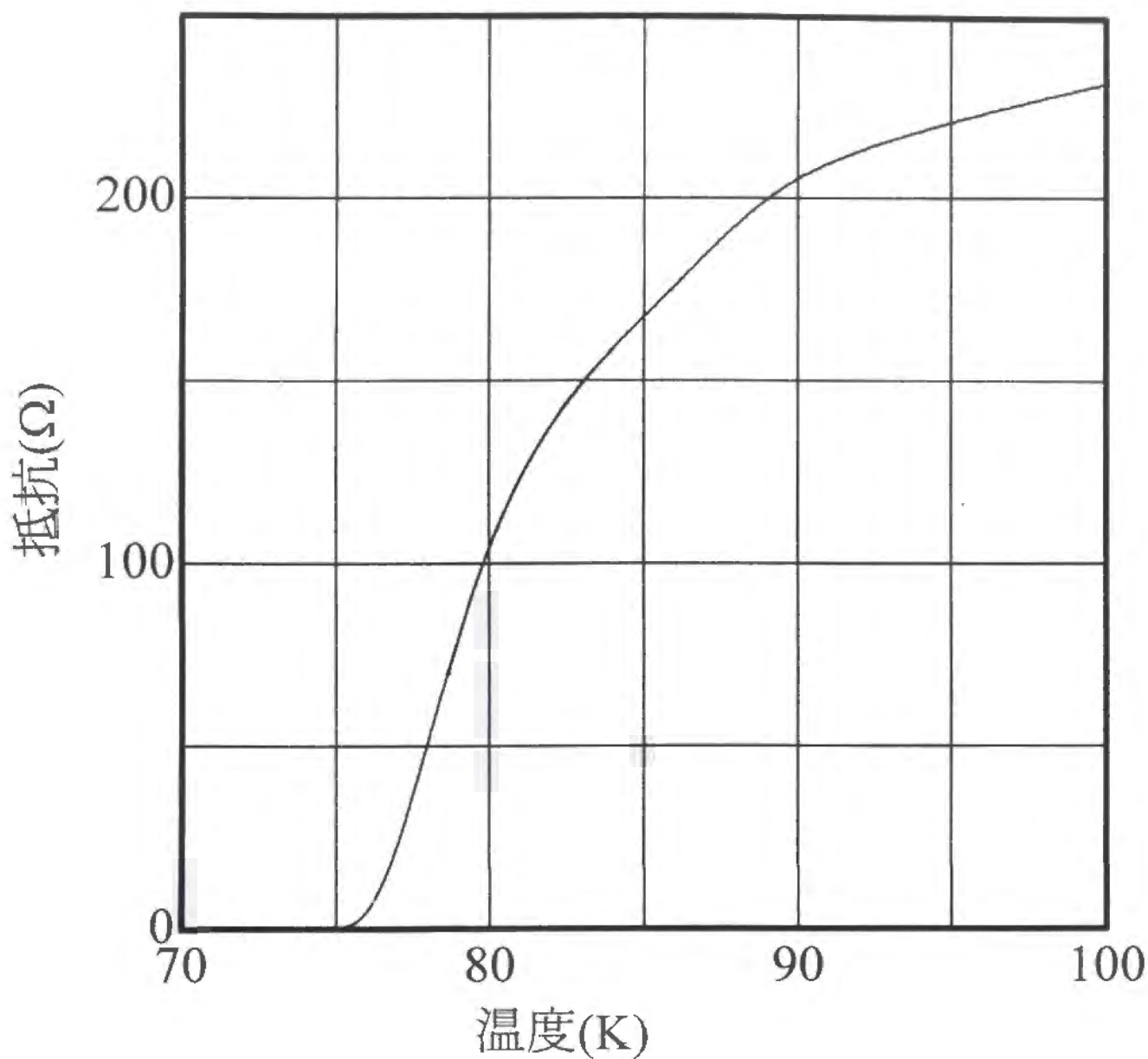


図.B.4-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

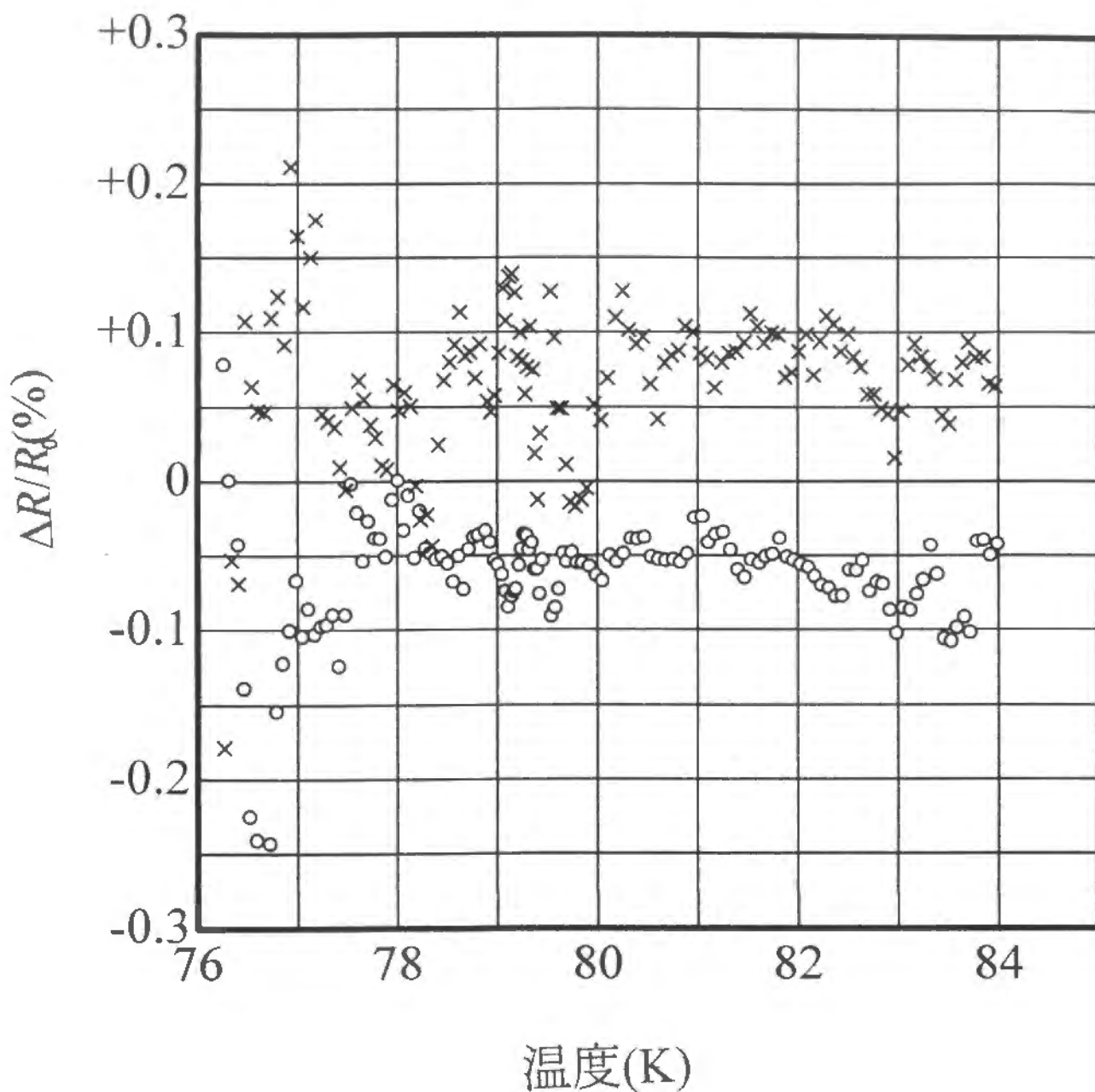


図.B.4-2 抵抗の電界効果の
温度変化

磁場の強さは $H=0T$ であり、
○と×は、それぞれ、 $V_g=-1V$ 、
 $+1V$ である。

B.5 誘電体の連続蒸着

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に PrBCO を 6 層積み、その上に YBCO 2 層膜が積層された試料である。その上には、保護膜の SrTiO_3 が 15\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 BaTiO_3 が 2000\AA 積まれている。また、電極は銀電極が 500\AA 蒸着されている。この試料では、 YBCO の蒸着のときのマスクと、誘電体の蒸着のときのマスクとを、2 種類、高温でそのまま取り替え、 BaTiO_3 を温度を一度下げずに連続して蒸着した薄膜である。2 つのマスクを工夫することにより、4 端子法によって測定される部分の超伝導体の面積よりも誘電体の面積を広くすることが出来て、超伝導体で面内方向に一樣にキャリア変化を起こして電界効果を測定することが出来る。 YBCO の蒸着温度が、 670°C であり、 BaTiO_3 の蒸着温度が 690°C なので、誘電体の蒸着前に温度を少し上げて、特殊な移動型のマスクで、4 端子測定用の足の部分を隠して誘電体が蒸着されないようにしてから、 BaTiO_3 を蒸着している。 YBCO 薄膜の大きさは、 $2\text{mm}\times 5\text{mm}$ であり、4 端子法測定用の足は両側に出すことで、この小さなパターンを可能にしている。

ここでも、前節と同じように、誘電体を温度を下げずに連続して蒸着したために、非常にゲート電圧耐性の強い誘電体を作ることが出来た。この節の試料では、マスクの構造が原因で基板の温度が上昇してしまった可能性があるが、それも、このゲート電圧耐性の強さに関係があるのかも知れない。温度上昇と誘電体のゲート電圧耐性の強さの関係は 6 章 2 節で述べた。

この、連続蒸着による試料の誘電体の電流電圧特性を、図 B.5-1 に示す。 BaTiO_3 自体、 SrTiO_3 に比べて、ゲート電圧耐性が強いのであるが、この章の始めの方で述べた連続蒸着ではない BaTiO_3 膜と比べても、ゲート電圧耐性が強い。一度温度を下げ、マスクを取り替える場合、一度空気中に出すので、そこで、細かい塵などが表面につき、その上に誘電体を蒸着するときに悪影響があるのである。そのため、連続蒸着でない誘電体のゲート電圧耐性は弱い。

しかし、連続蒸着のために複雑な構造のマスクを使う必要があり、これが、 YBCO 膜に影響して、ゼロ抵抗を達成出来る超伝導体薄膜を作ることは出来なかった。これは、マスク機構が複雑なために熱の流れが適当でなく、また、酸素の流れていく経路も不適当なために、

基板上に YBCO が蒸着でつかなかったせいだと考えられる。作成された薄膜は、YBCO の厚さが、色から考えると少し薄いように見えた。しかし、この構造のマスクを使う場合、RHEED 振動を測定するための電子線の経路をマスクがふさぐため、RHEED 振動の測定が出来ず、膜厚の補正は出来なかった。

この方法で作成した薄膜のゲート電圧をかけていないときの抵抗の温度変化の例を、図.B.5-2 に示す。抵抗の測定の電流は、 $0.01\mu\text{A}$ である。磁場はかかっていない。抵抗自体が非常に高抵抗であり、低温で、一度抵抗が下がって超伝導の兆候が見えるものの、結局、抵抗は低温で増大してしまいゼロ抵抗を達成出来ない。測定電流が小さい理由は、抵抗が高いためである。

次に、この試料での、抵抗の電界効果を、図.B.5-3 に示す。ここでは、抵抗の電界効果による変化の差をプロットしたもので、規格化していない。ここでは、ゲート電圧-1.8V と+1.8V のデーターを示したが、負のゲート電圧では、抵抗は下がり、正のゲート電圧では、抵抗は増えている。この抵抗の電界効果の絶対値は、温度が下がるにつれ、一度増加した後、減少している。抵抗の電界効果の温度変化における、その絶対値の増加の原因は、抵抗そのものが大きくなっていることと関係があるが、この抵抗の電界効果の絶対値が減りはじめる温度と抵抗が一度減少する温度が一致しているわけではない。

ここで、この抵抗の電界効果を、ゲート電圧がかかっていないときの抵抗で規格化してプロットしよう。これを、図.B.5-4 に示す。ここでも、ゲート電圧-1.8V と+1.8V のデーターをプロットした。規格化した抵抗の温度変化は、温度が下がるにつれて、減少していく。これは、前のグラフで、温度が下がっていくときに抵抗の電界効果が増加している領域では、その増加量が、抵抗の電界効果の増加量の方が、抵抗の増加より遅いことを示している。この試料は、抵抗がゼロの超伝導を達成していない試料であり、抵抗の電界効果がここまでの試料のように一定値をとる領域もなく、グラフの形については理由はよくわからないので、ここでは、これ以上言及しない。

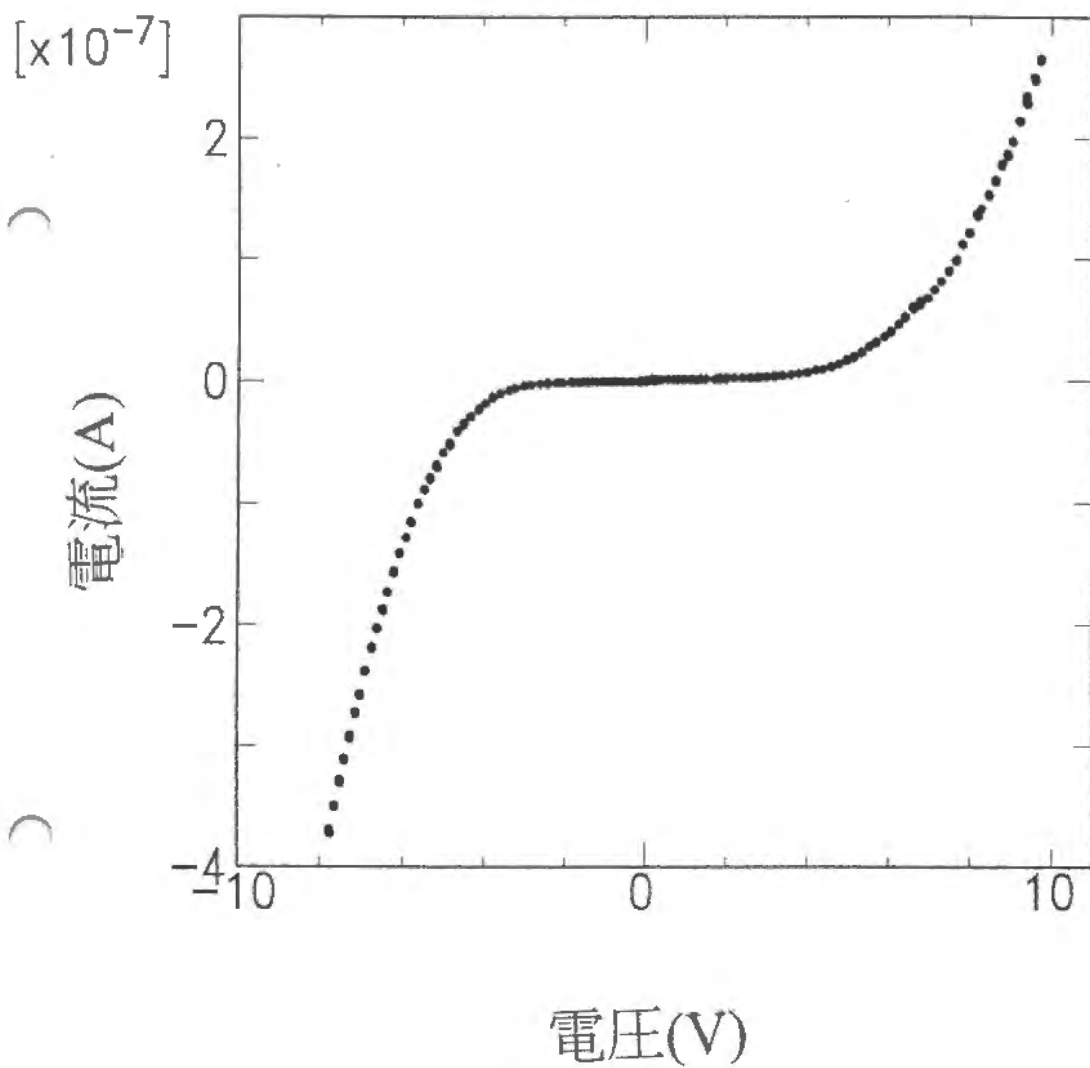


図.B.5-1 誘電体の電流電圧特性

測定温度は、 $T=4.2\text{K}$ であり、
磁場はかかっていない。

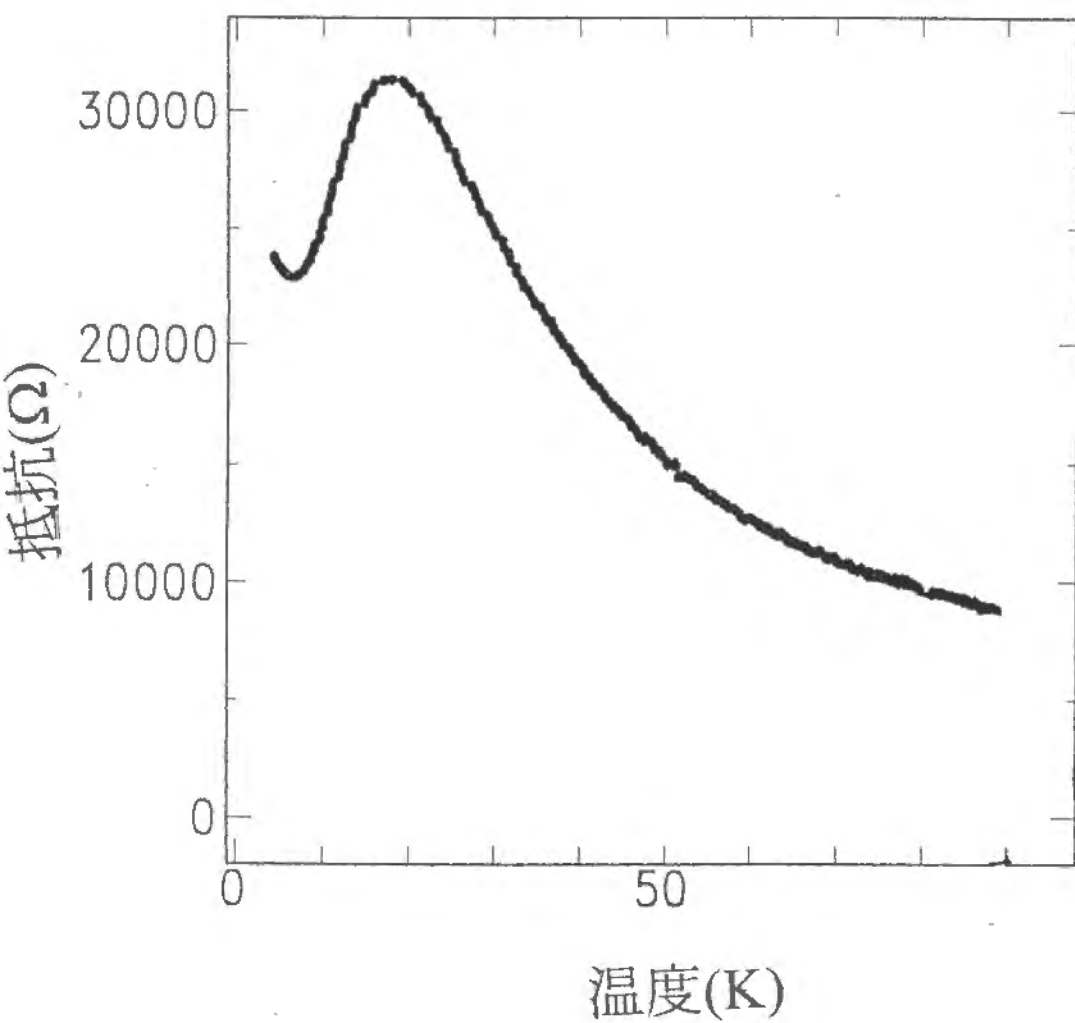


図.B.5-2 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

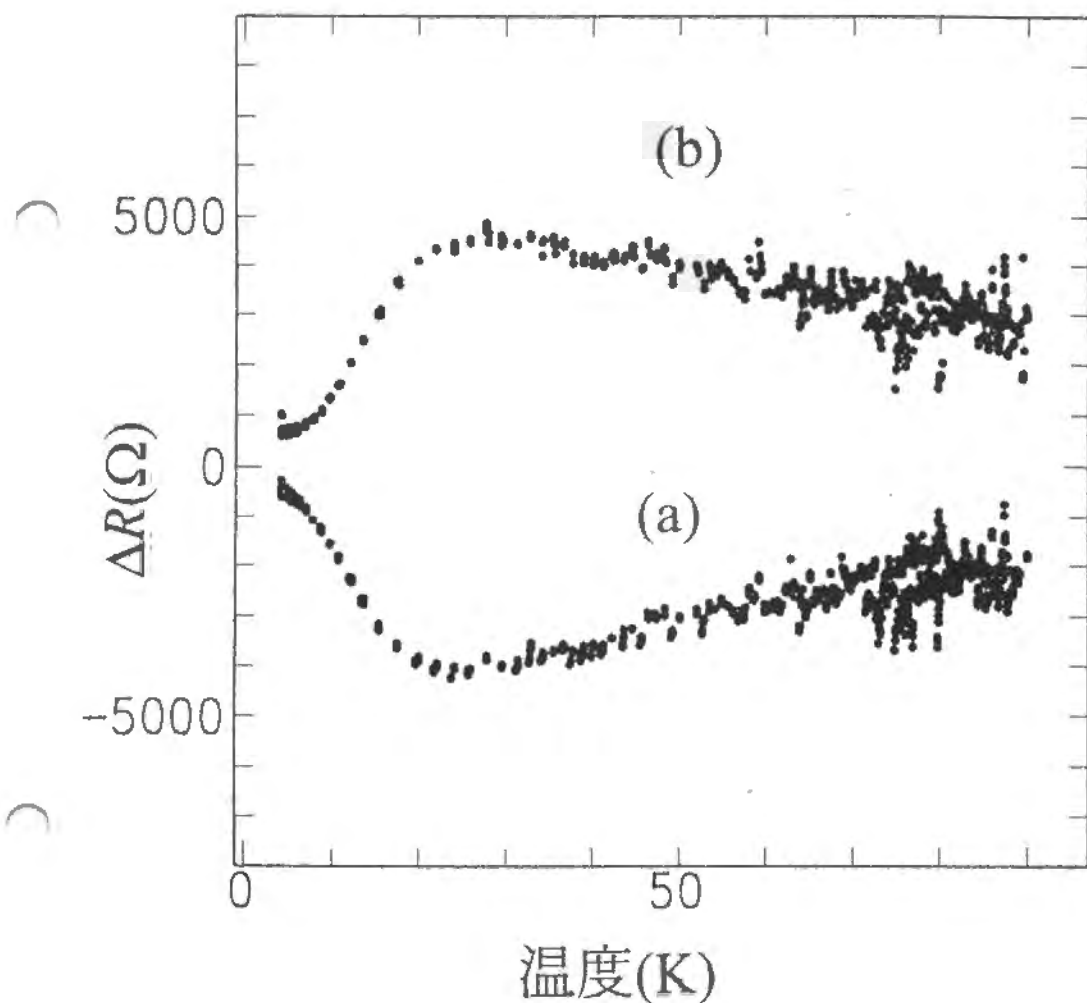


図.B.5-3 抵抗の電界効果の
温度変化

磁場の強さは $H=0T$ であり、
(a)と(b)は、それぞれ、 $V_g=-1.8V$,
 $+1.8V$ である。

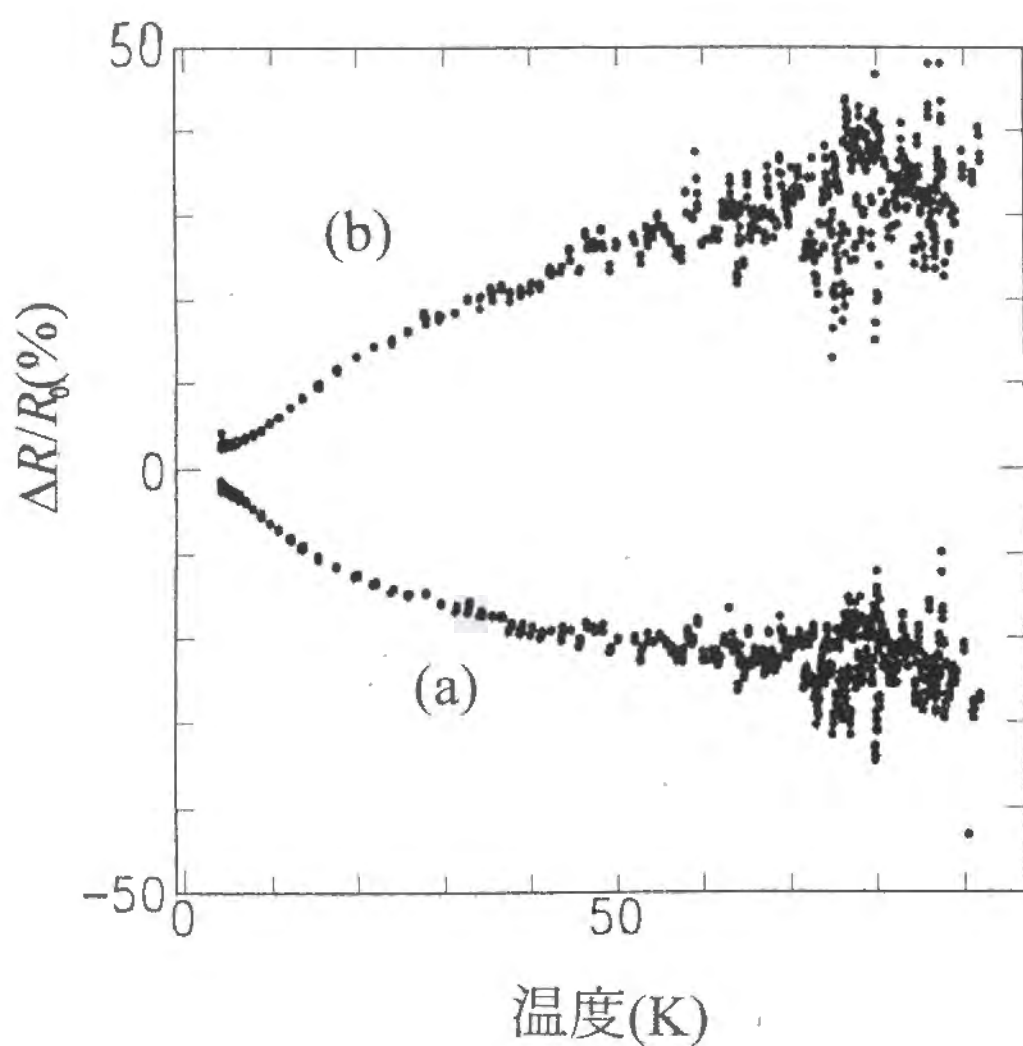


図.B.5-4 抵抗の電界効果の
温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
(a)と(b)は、それぞれ、 $V_g=-1.8\text{V}$ 、
 $+1.8\text{V}$ である。

C 電場の伝達における $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜の効果

誘電体の方を先に積層した、いわゆる、逆構造と我々が呼んでいる構造について述べる。この構造で、電界効果実験用の試料を作っているところに IBM グループがある [15, 17, 21]。この章では、この構造を利用して、超伝導体層と誘電体層の間に強誘電体以外のものが存在する場合の遮蔽効果について述べる。

この構造の利点は、誘電体を独立に成膜することが出来るため、たとえば、スパッタ法のような方法が使えることである。蒸着以外の方法を使うことにより、誘電体膜のゲート電圧耐性を強くすることができる。われわれは、スパッタ法を利用したのであるが、スパッタ装置としては、高周波スパッタ装置（日電アネルバ製 SPF-210B）をつかった。この方法の欠点は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 膜の成膜が、基板上ではなく、さらに、電界効果測定用の構造の試料においては、YBCO 層の下にバッファ層としての $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PrBCO) を積むことが出来ないため、薄い膜の成膜が難しいことである。PrBCO 膜が積層出来ない理由は、それが、クーロン力を遮蔽するためであるが、バッファ層としての PrBCO の影響については、その厚さを 1 層、2 層と変えて、評価した。

また、この構造の場合、上側に超伝導薄膜があるため、測定用の電極は、成膜が終わった後、室温でマスクを使って作ることが出来て、高温での成膜中は、マスクを使わないでも、超伝導体に面内方向に一様にキャリアー変化を起こすことの出来る試料が作成出来る。そのため、マスクをつけて高温にしたために発生するマスクの下で薄膜がダメージを受けることを避けることが出来る。そのため、6 章で述べた試料のように 4 端子法測定用の足の抵抗が高くなるという問題を避けることが出来る。

我々が用いた基板は、La を 3.5wt% ドーピングした SrTiO_3 (100) 単結晶基板であり、その基板上に、まず、誘電体層を積層し、その上に超伝導層を作成する。電界効果のためのコンデンサーの一つの電極として、基板そのものを用いるのである。また、Nb ドープの基板も利用した。この構造の模式図を図.C.0-1 に示す。成膜に先立って、 $\text{Sr}(\text{La})\text{TiO}_3$ 基板には、500 °C において、スパッタ法で白金を 1000 Å つけておく。ここで、白金を高温で付けるのは、基板との密着性を高めるためであるが、それでも、その後の成膜で、もういちど、高温にするために下部電極基板間の抵抗が高くなるという問題もおきた。この基板の上に、ス

パッタ、または、蒸着で誘電体 SrTiO_3 を積層した。スパッタの場合は、720℃で、 SrTiO_3 膜を成膜し、ここで、一度温度を下げ、取り出した後、蒸着機につけ 690℃で、YBCO を蒸着した。ただし、YBCO に先立って、 SrTiO_3 膜 30Å を表面の平滑化の目的で蒸着した。蒸着の場合は、 SrTiO_3 の蒸着は、710℃で行い、温度を 690℃まで、下げた後、そのまま続けて、YBCO を蒸着した。蒸着中の酸素分圧は、 10^{-2}Torr である。ここで、YBCO 膜の蒸着を 690℃で行なっているのは、この構造の薄膜の場合マスクを使わずに蒸着しているために、基板温度の温度計の指示値としては、少し高温が必要なことがわかっているためである。実際の基板温度は、3章で述べた YBCO 膜の成膜と同じ温度になっていると思われる。それら YBCO 膜の上には、保護膜として、PrBCO を 6UC 付け、温度を下げて取り出した。その後、室温で、400Å の厚さの白金電極を付けた。

この構造の試料を作成しているときの RHEED のその場観察写真を、図.C.0-2 に示す。 SrTiO_3 を蒸着した後、YBCO を 6-UC、そして、保護層の PrBCO を 6-UC の厚さ蒸着した後まで、ストリークパターンがあり、エピタキシャルに成長している。

La ドープの SrTiO_3 基板の上にスパッタ法により SrTiO_3 を成膜したそのうえに、 SrTiO_3 を 30Å 蒸着した所と、さらにその上に PrBCO を 3-UC の厚さ蒸着した膜での AFM 観察像を図.C.0-3 に示す。この二つを比較すると、どちらもグレイン状のものが観測されているが、後者の方がグレインの数は少なくなっている。また、ラインスキャンにより凹凸の高低差を求めると、前者では約 27.6Å であったのに対し、後者ではこの値は小さくなっていた。これらのことは、PrBCO を誘電体上のバッファー層として用いることによって、その表面を平坦にすることが出来るということをあらわしている。

我々は、誘電体として、蒸着で作成する場合は、 SrTiO_3 と BaTiO_3 の両方を使ったが、 BrTiO_3 においては、ゲート電圧耐性が測定出来る程度に強いものが作成出来なかった。また、誘電体の成膜にスパッタ法も使ったが、この場合は、 SrTiO_3 のみを作成した。この構造の場合は、誘電体を先に作るため、高温での蒸着やスパッタ法の利用により、ゲート電圧耐性の強い誘電体を作ろうとしたのである。

ここで、電極の種類によって誘電体特性がどう変わるのかをみておこう。図.C.0-4 に電極として、白金を使った場合と、アルミを使った場合の誘電体の電流電圧特性を示す。1つ

の誘電体の上に2種類の電極をつけて測定した。測定温度は77Kである。この誘電体は、Nbドープの $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上にスパッタ法で作成された SrTiO_3 薄膜である。作成温度は720℃である。このグラフより、電極として、白金を使った場合の方が、アルミを電極として使った場合よりもゲート電圧耐性の強い誘電体を作成することが出来るということがわかる。われわれは一般的に、電極には白金を用いた。また、このグラフより、スパッタ法により作成された誘電体薄膜は、リーク電流も非常に小さく、ゲート電圧耐性も強いことがわかる。ただし、静電容量を測ったところでは、比誘電率は、蒸着膜と比べて、少し小さいと考えられる。

さて、誘電体層と超伝導体層のあいだに $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7(\text{PrBCO})$ が存在するときに電界効果がどうなるかを考察しよう。次節より、 PrBCO のパッファー層を0層、1層、2層と変えて測定した電界効果の実験結果を順に述べる。なぜ、 PrBCO 層を間に積みたいのかであるが、逆構造膜を作ることにより誘電体の成膜にはスパッタ法を利用することが出来て、ゲート電圧耐性の強い誘電体層を作ることが出来るようになった。また、面内方向に一樣にキャリア変化を起こすために複雑なマスクを利用しなくてもいいようにもなった。しかし、この場合、超伝導体層は、厚い誘電体層の上に蒸着されるので、必ずしも、表面の平坦性等の条件がよくないのである。それを改善するために、 YBCO と親和性の高い PrBCO を先に蒸着したいということになる。また、電界効果を大きくするために、超伝導体層を薄くする場合も PrBCO 層が超伝導体層の下に必要なになる。誘電体層の上に PrBCO を成膜することにより、その表面が平滑化される効果は、RHEEDとAFMを通して、既にみた。

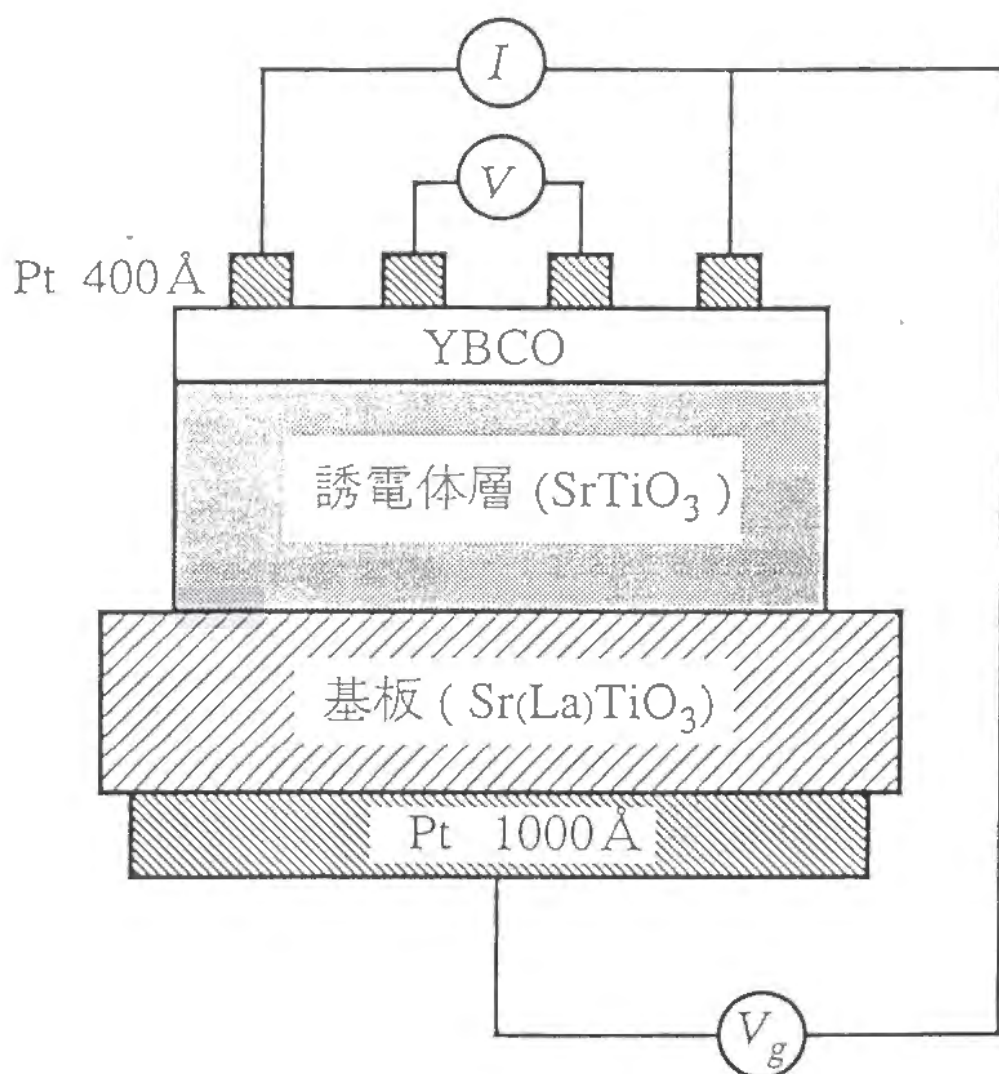
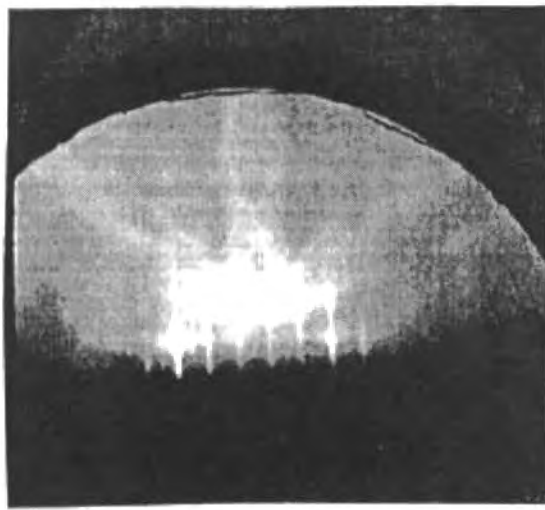
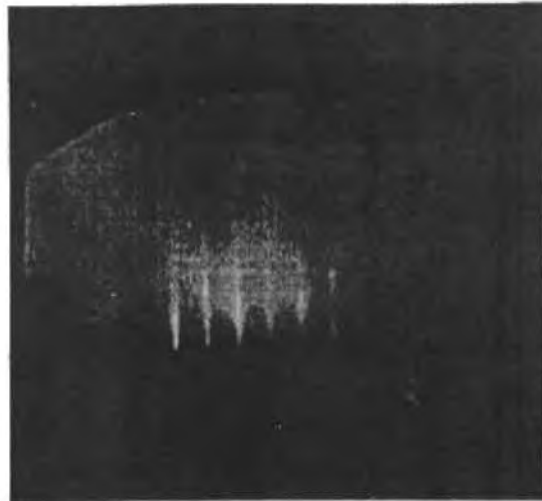


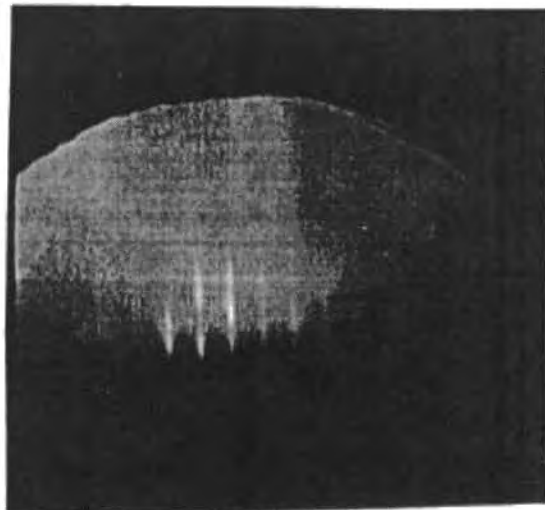
図.C.0-1 逆構造の試料の模式図



SrTiO_3 30 Å / SrTiO_3 (スパッタ膜) / $\text{Sr}(\text{La})\text{TiO}_3$ (基板)



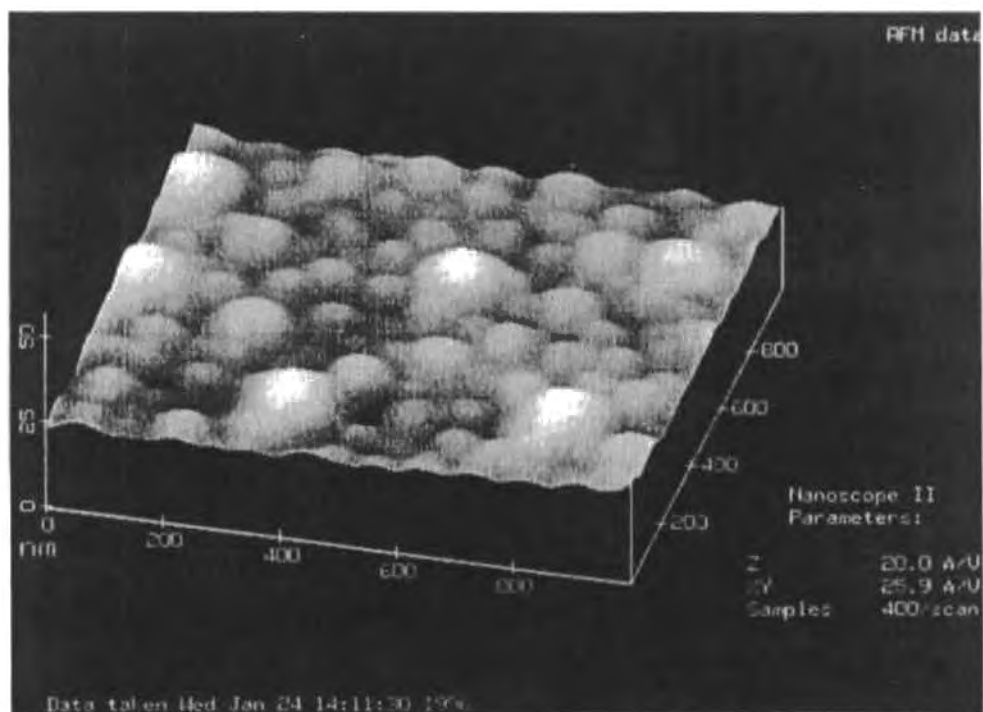
YBCO 6-UC / SrTiO_3 30 Å / SrTiO_3 (スパッタ膜) / $\text{Sr}(\text{La})\text{TiO}_3$ (基板)



PrBCO 6-UC / YBCO 6-UC / SrTiO_3 30 Å / SrTiO_3 (スパッタ膜) / $\text{Sr}(\text{La})\text{TiO}_3$ (基板)

**図.C.0-2 逆構造の試料における
RHEED観察像**

(a)



(b)

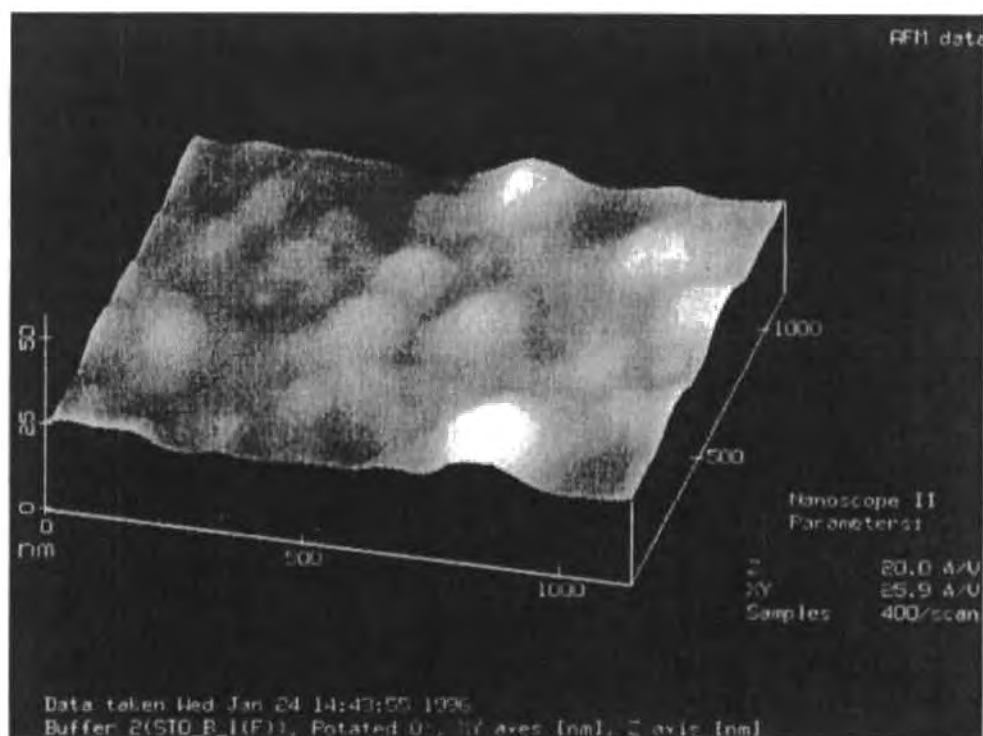


図.C.0-3 AFMによる表面観察

(a) SrTiO_3 30Å/ SrTiO_3 (スパッタ膜)/ $\text{Sr}(\text{La})\text{TiO}_3(100)$

(b) PrBCO 3-UC/ SrTiO_3 30Å/ SrTiO_3 (スパッタ膜)/ $\text{Sr}(\text{La})\text{TiO}_3(100)$

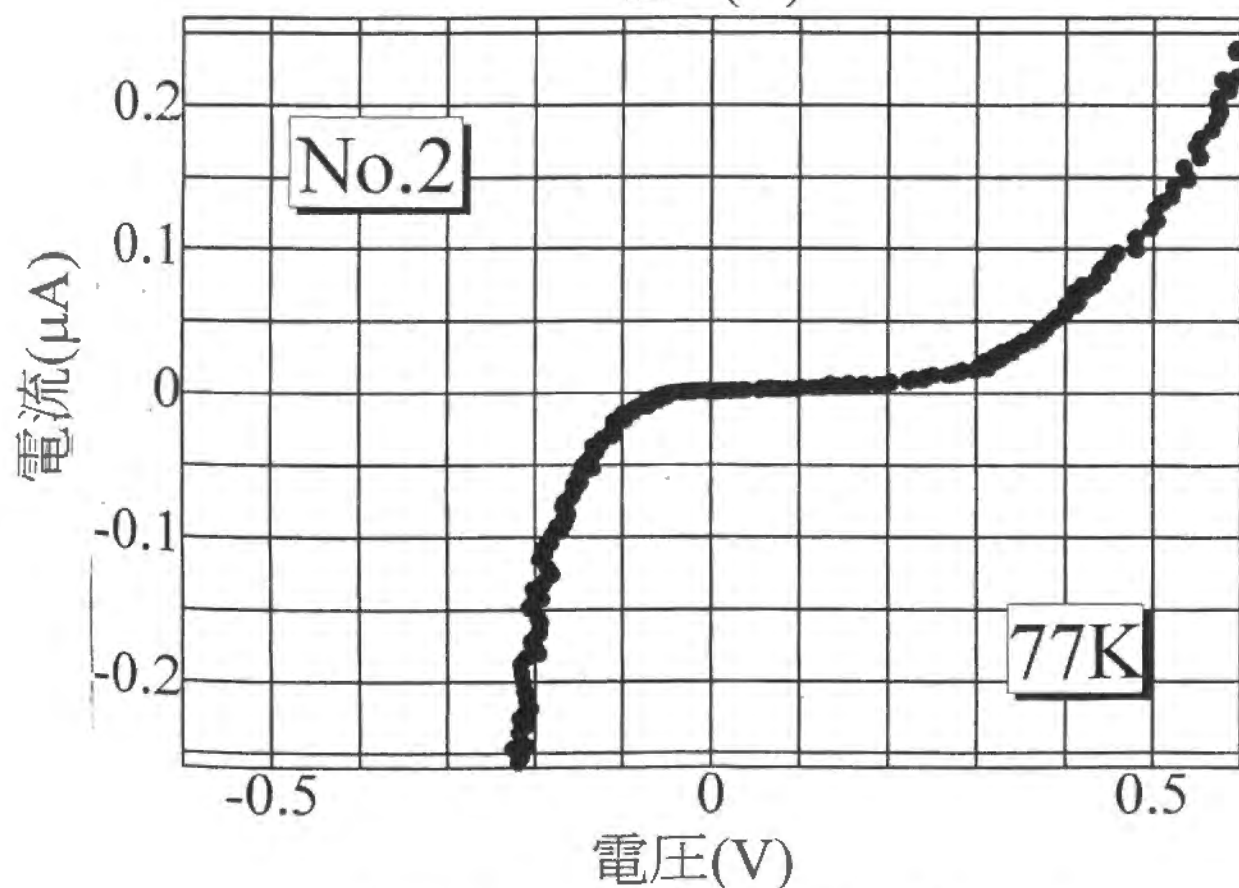
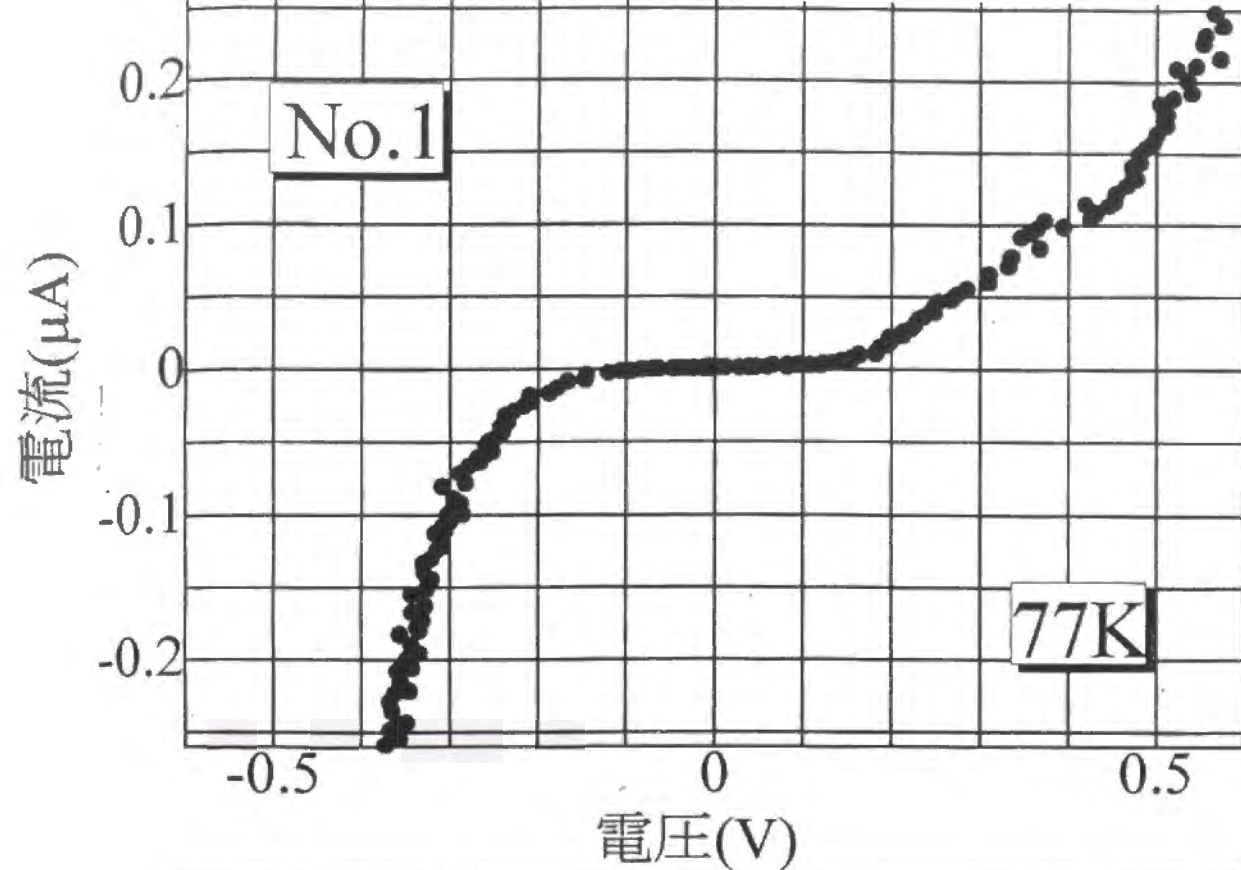


図.C.0-4 誘電体の電流電圧特性

測定温度は、 $T=77\text{K}$ であり、
磁場はかかっていない。

No.1は電極に白金を使い、
No.2電極にアルミを使った。

C.1 PrBCO 膜が 0 層のとき

C.1.1 蒸着膜 (試料 17)

この試料は、Nb ドープの $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に、まず、電界効果のための誘電体として、 SrTiO_3 が 1200\AA 蒸着されており、その上に YBCO 薄膜を 6 層積み、さらに、その上に保護膜として PrBCO が 6 層積層された試料である。蒸着のときの 1 層の厚さの膜厚計の読みは、 20\AA で蒸着した。また、上部電極は白金電極が 400\AA 蒸着されていて、下部電極は、白金電極が 1000\AA スパッタ法でつけられている。

また、誘電体の蒸着は 710°C でおこない、その後温度を下げて、YBCO と PrBCO の蒸着温度は 690°C で蒸着を行った。ここで、6 章で述べた試料よりも高温で YBCO を蒸着しているのは、マスクを使っていないためである。もちろん、誘電体をより高温で蒸着するのは、ゲート電圧耐性を強くするという目的のためである。

測定は $0.2\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.C.1.1-1 に示す。磁場は 0T である。抵抗の温度変化は、3 段転移であった。逆構造の試料では、超伝導転移が、多段になることが多かったが、これは、YBCO は誘電体層の上に蒸着されるのだが、誘電体層の表面の平坦性が少し悪いことによるのかもしれない。この平坦性は、PrBCO 膜を YBCO 膜に先立って蒸着することにより改善されるが、この点に関しては、後節で述べる。

誘電体の電流電圧特性を、図.C.1.1-2 に示す。測定温度は、 77K である。蒸着膜としては比較的ゲート電圧耐性が強い。これは、誘電体を少し高温で蒸着したからであろう。

次に、抵抗の電界効果の温度変化を、図.C.1.1-3 に示す。ここで、ゲート電圧は 0.12V である。ここで、電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。磁場はかかっていない。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で抵抗は下がり、正のゲート電圧で抵抗は増大した。抵抗の温度変化において、高抵抗の側から見て抵抗の 2 段目の転移が見えるよりも高温では、ほぼ、一定値であるのにたいして、それ以下の温度では、一度抵抗の電界効果は減少した後、また、増大している。この抵抗の電界効果の減少の原因は、多段転移の試料の場合、キャリアー変化の起きない部分があるためではないかと考えられる。

抵抗の電界効果の温度変化が一定値を取る高温でのデータを使って、ここで、正常状

態の抵抗の電界効果を求めておくと、ゲート電圧 0.12V に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.3\% \quad (110)$$

であった。

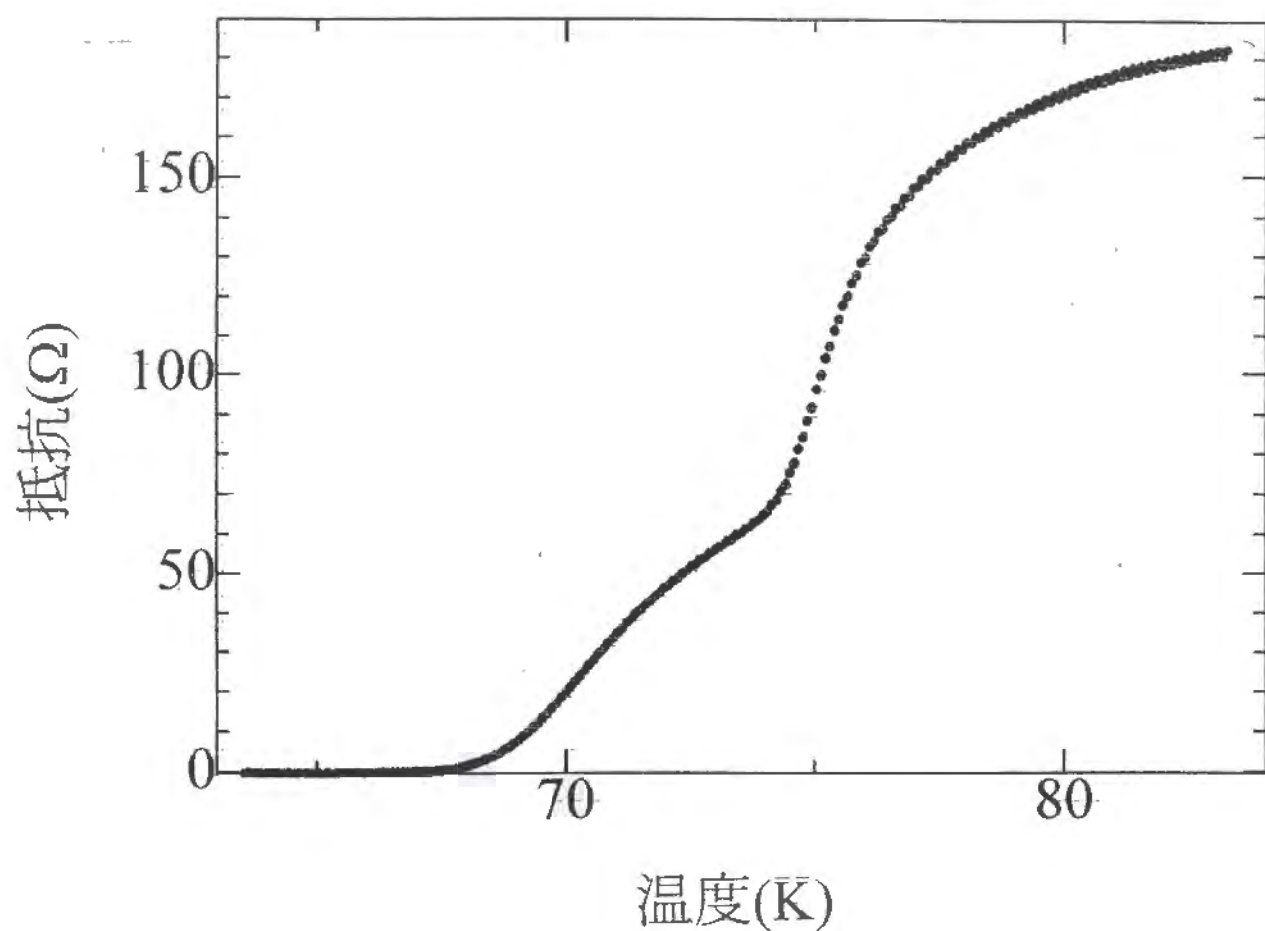


図.C.1.1-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

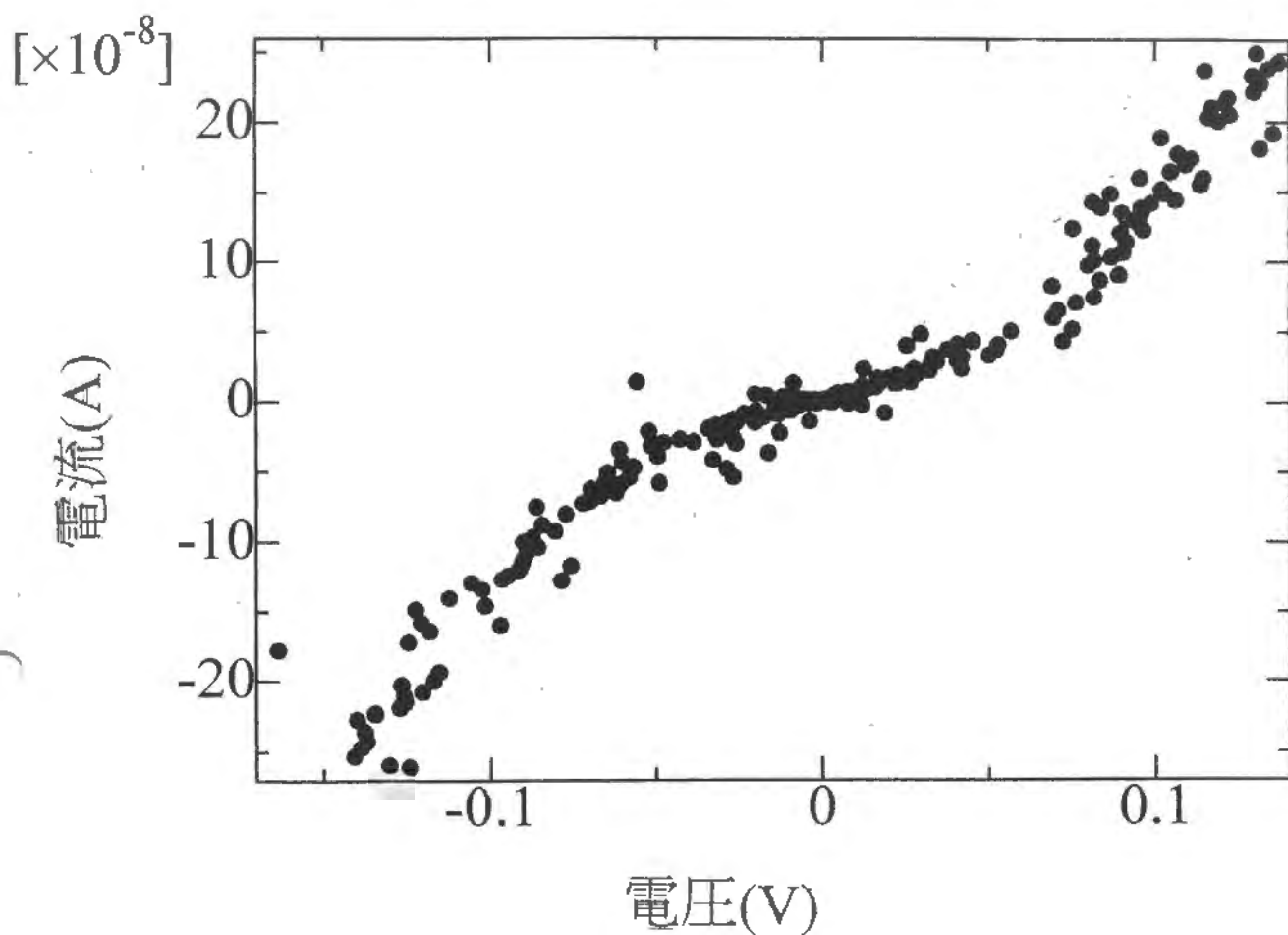


図.C.1.1-2 誘電体の電流電圧特性

測定温度は、 $T=77\text{K}$ であり、
磁場はかかっていない。

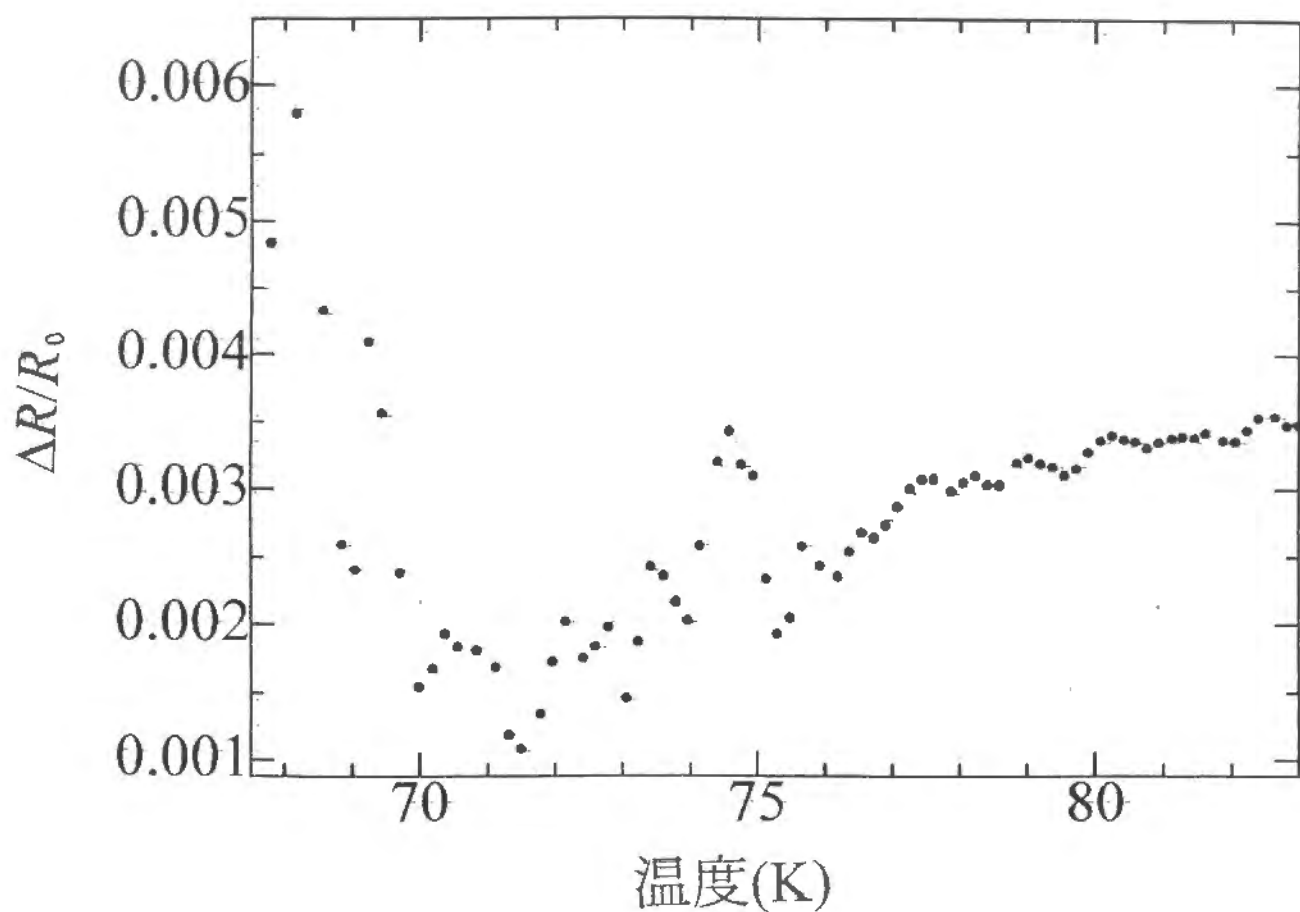


図.C.1.1-3 抵抗の電界効果の
温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
ゲート電圧は $V_g=+0.12\text{V}$ 。

C.1.2 蒸着膜 (試料 18)

この試料は、Nb ドープの $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に、まず、電界効果のための誘電体として、 SrTiO_3 が 1200\AA 蒸着されており、その上に YBCO 薄膜を 6 層積み、さらに、その上に保護膜として PrBCO が 6 層積層された試料である。また、上部電極は白金電極が 400\AA 蒸着されていて、下部電極は、白金電極が 1000\AA スパッタ法でつけられている。また、誘電体の蒸着は、 710°C でおこない、その後、温度を下げて、YBCO と PrBCO の蒸着温度は 690°C で蒸着を行った。ここで、6 章で述べた試料よりも高温で YBCO を蒸着しているのは、マスクを使っていないためである。もちろん、誘電体をより高温で蒸着するのは、ゲート電圧耐性を強くするという目的のためである。また、誘電体の蒸着の後に 100Torr の酸素圧下で、温度は 690°C において、1 時間アニールし、誘電体の特性をよくしようとした。アニール後に YBCO 膜と PrBCO 膜の蒸着を行なったのである。誘電体の膜厚方向の抵抗は室温では、 $65\text{k}\Omega$ であった。

抵抗の測定は $0.4\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.C.1.2-1 と図.C.1.2-2 に示す。後のグラフの方は、抵抗軸を対数でプロットしてあるため、低温での振る舞いがよく見える。磁場は 0T 、 1T 、 3T である。対数プロットのグラフをみるとよくわかるが、抵抗の温度変化は、2 段転移であった。逆構造の試料では、超伝導転移が、多段になることが多かったが、これは、YBCO は誘電体層の上に蒸着されるのだが、誘電体層の表面の平坦性が少し悪いことによるのかもしれない。しかし、この試料では、抵抗の温度変化は、かなりきれいで一段転移に近い。その理由は、誘電体膜の蒸着後のアニールにより、表面でのマイグレーションが起こり、平坦性がよくなったという可能性もある。また、2 段転移の二つの抵抗成分の磁場にたいする反応は少し違うようである。そのため、 3T の磁場下では、抵抗の温度変化は 2 段転移ではなく 1 段転移に見える。

次に、抵抗の電界効果の温度変化を、図.C.1.2-3 に示す。ここで、ゲート電圧は $\pm 0.15\text{V}$ である。磁場はかかっていない。また、値は絶対値をとってある。ここで、電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。四角印が正のゲート電圧であり、黒丸が負のゲート電圧である。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で抵抗は下がり、正のゲート電圧で抵抗は増大した。抵抗の電界効果は温度が下がるとともに

一度減少し、抵抗の温度変化において、高抵抗の側から見て抵抗の2段目の転移が見えるところよりも低い温度では、増大していつている。この抵抗の電界効果の減少の原因は、多段転移の試料の場合、キャリアー変化が起きない部分があるためではないかと考えられる。

抵抗の電界効果の温度変化が一定値を取る高温でのデータを使って、ここで、正常状態の抵抗の電界効果を求めておくと、ゲート電圧 $\pm 0.15\text{V}$ に対して、絶対値の平均値をとって、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.35\% \quad (111)$$

であった。

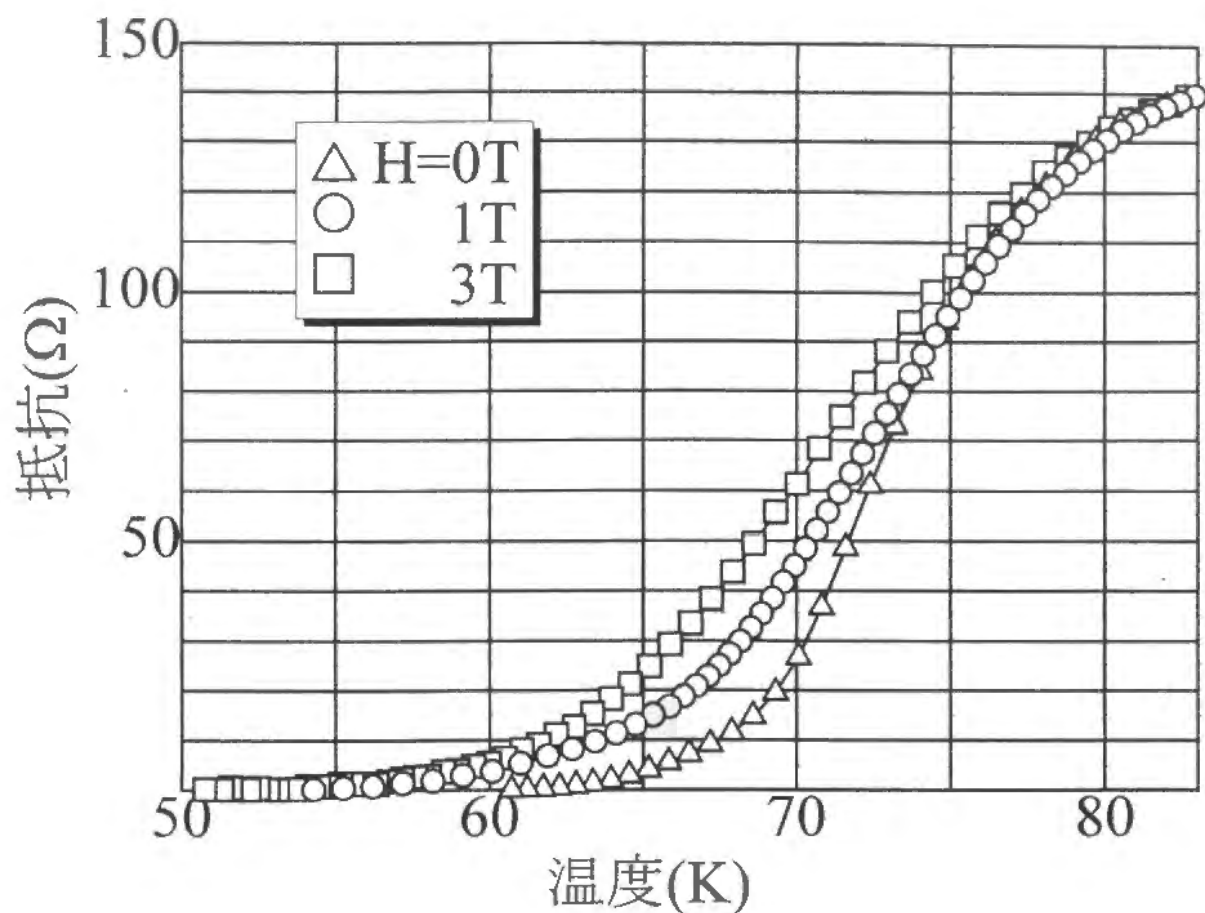


図.C.1.2-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0\text{V}$ 、磁場の強さは \triangle が $H=0\text{T}$ 、 \bigcirc が $H=1\text{T}$ 、 \square が $H=3\text{T}$ である。

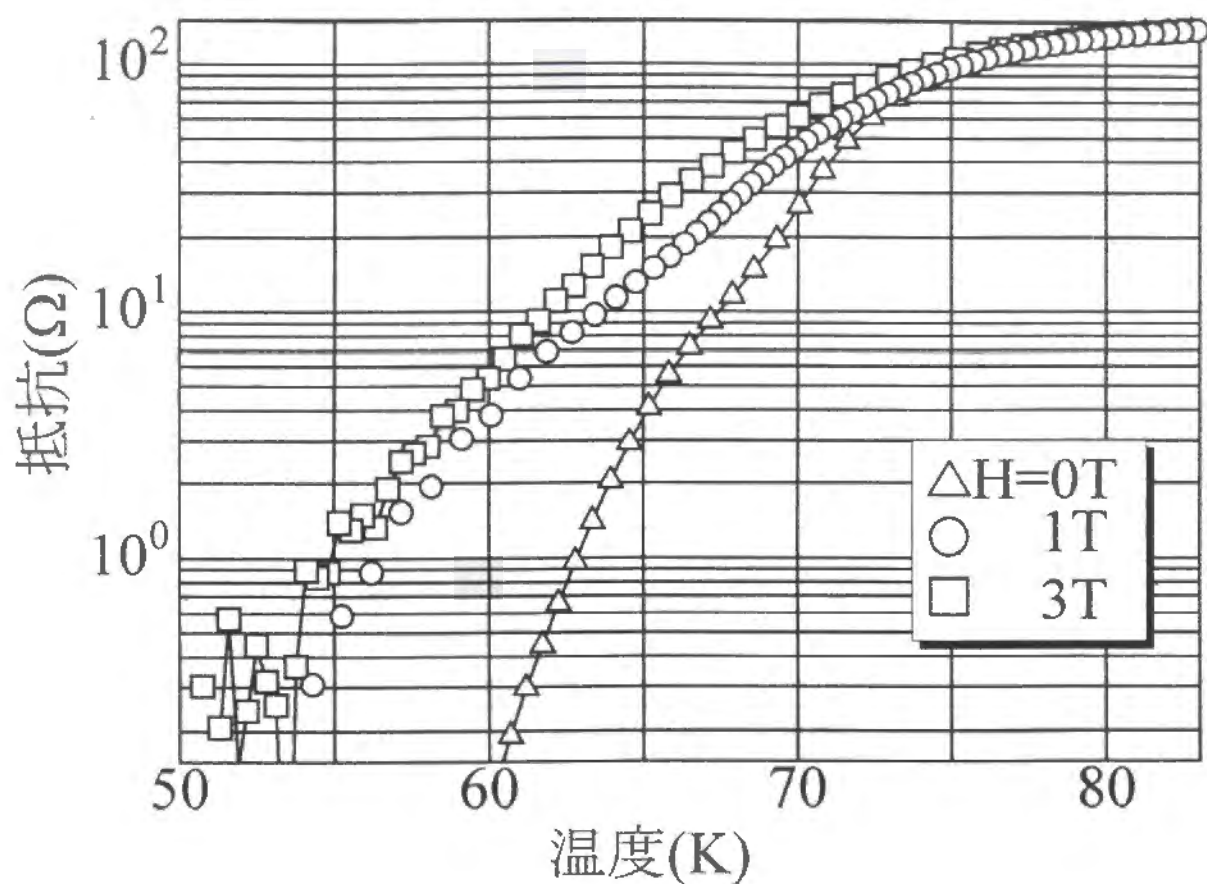


図.C.1.2-2 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0\text{V}$ 、磁場の強さは Δ が $H=0\text{T}$ 、 \bigcirc が $H=1\text{T}$ 、 \square が $H=3\text{T}$ である。

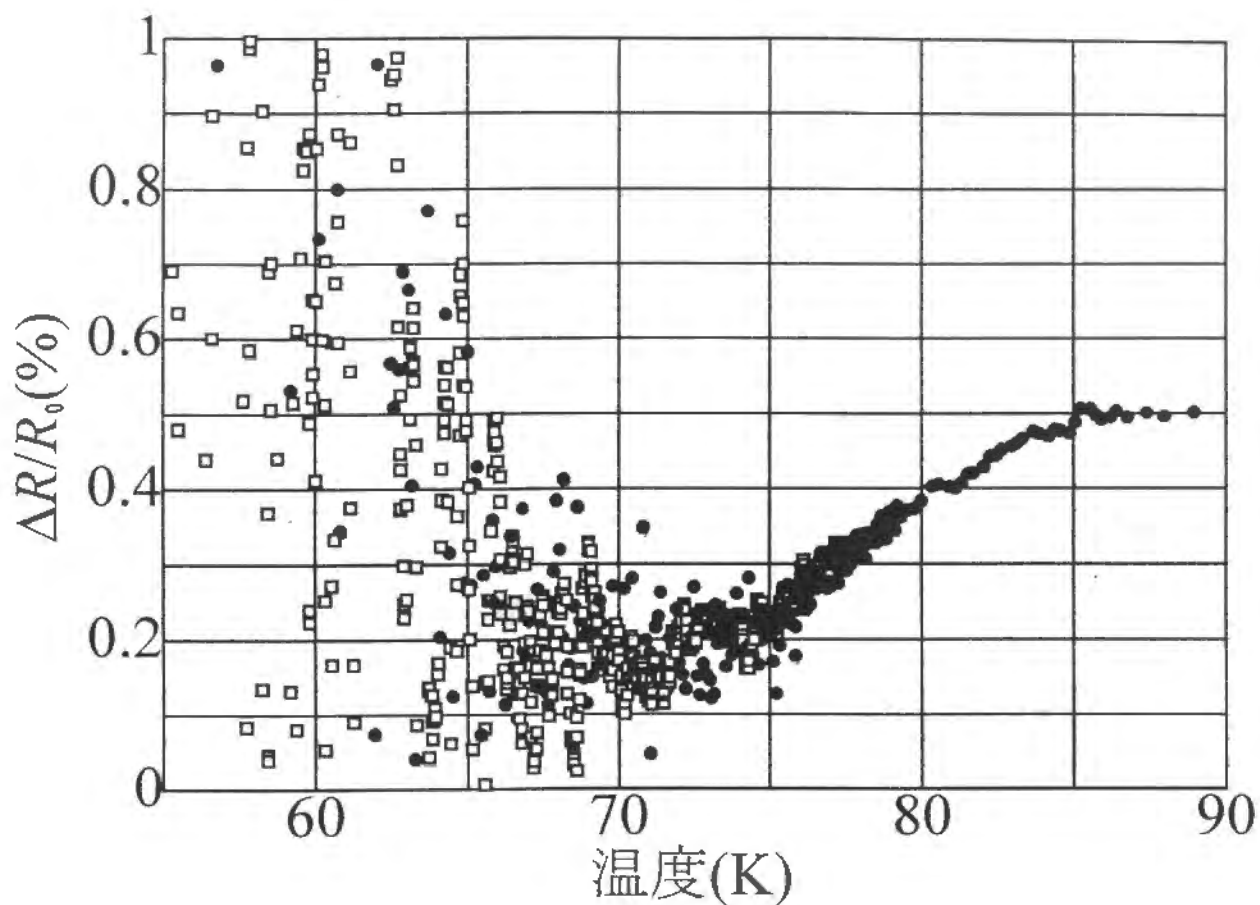


図.C.1.2-3 抵抗の電界効果の
温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
ゲート電圧は□が $V_g=+0.15\text{V}$ 、
黒○が $V_g=-0.15\text{V}$

C.1.3 スパッタ膜 (試料 19)

この試料においては、La ドープの $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上の電界効果のための誘電体層は、スパッタ法により作成されている。その膜厚はわからないが、電界効果の測定においては、静電容量を測っているのので、データーの解析には必要がない量である。ここで、前節と異なり、La ドープの基板を使うのは、La の原子半径の方が、Nb の原子半径よりも、Sr の原子半径と近いために、Nb ドープの基板よりも基板の格子定数の歪みが少ないためである。バッファ層として、 SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されており、その上に YBCO 薄膜を 6 層積み、さらに、その上に保護膜として PrBCO が 6 層積層された試料である。バッファ層は、誘電体層がスパッタ膜であることもあり、一度空気中に取り出しているのので、表面の平滑化の目的で蒸着している。また、上部電極は白金電極が 400\AA 蒸着されていて、下部電極は、白金電極が 1000\AA スパッタ法でつけられている。また、バッファ層の SrTiO_3 と、YBCO と、PrBCO の蒸着温度は、 690°C で蒸着を行った。ここで、6 章で述べた試料よりも高温で YBCO を蒸着しているのは、マスクを使っていないためである。誘電体の作成温度は 720°C であり、蒸着膜と比べて少し高い温度で作成している。

誘電体の室温での抵抗は、 $3\text{M}\Omega$ であり、非常に高い。リーク電流が、 $0.1\mu\text{A}$ に達するゲート電圧は、 4.2K で、正のゲート電圧では 0.6V であり、負のゲート電圧では -1V である。非常にゲート電圧耐性は強いが、ゲート電圧の符号に対して非対称である。この非対称性は、例えば、メリーランドグループによっても逆の方向の非対称性ではあるが報告されているのだが [12]、その原因は不明である。また、誘電体の静電容量は、温度 77K において、 $0.33\mu\text{F}$ であった。

さて、抵抗の測定は $5\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.C.1.3-1 と図.C.1.3-2 に示す。後のグラフの方は、抵抗軸を対数でプロットしてあるため、低温での振る舞いがよく見える。測定電流は大きいですが、この電流まで抵抗値が電流によっては変わらないことが確かめられている。そのため、低抵抗まで信号ノイズ比を改善して測ることが出来る。磁場は 0T であり、ゲート電圧はかかっている。対数プロットのグラフをみるとよくわかるが、抵抗の温度変化は、3 段転移であった。逆構造の試料では、超伝導転移が、多段になることが多かったが、これは、超伝導体層が、誘電体層の上に蒸着されるため、誘電体

層の表面の平坦性が少し悪いことの影響なのかもしれない。

次に、抵抗の電界効果の温度変化を、図.C.1.3-3に示す。ここで、ゲート電圧は1.0Vである。電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。磁場はかかっていない。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で、抵抗は下がり、正のゲート電圧で、抵抗は増大した。抵抗の電界効果は温度が下がるとともに一度減少し、抵抗の温度変化において、高抵抗の側から見て抵抗の2段目の転移が見えているあいだの温度では、ほぼ一定値であり、それより低い温度では増大していつている。この、抵抗の電界効果の減少の原因は、抵抗に関して多段転移を示す試料の場合、キャリアー変化が起きない部分があるためではないかと考えられる。

抵抗の電界効果の温度変化が一定値を取る高温でのデーターを使って、ここで、正常状態の抵抗の電界効果を求めておくと、ゲート電圧1.0Vに対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.75\% \quad (112)$$

であった。

この節で述べたように、SrTiO₃上のYBCOは超伝導転移が一段ではなかったのだが、同じ構造で誘電体層に蒸着で作ったBaTiO₃を使った試料では、抵抗の転移は一段だった。これは、誘電体層の上に違う物質である、SrTiO₃層のバッファ層が存在することが、表面の平坦性の回復に役立っているのかもしれない。しかし、誘電体にSrTiO₃を使った場合、バッファ層にBaTiO₃層を使うことは、YBCO中へBaが入り込むのでよくない。また、バッファ層に強誘電体でないものを使うことは、クーロン力の遮蔽が起きるため無理なのであるが、これについては後で述べる。ただし、この、BaTiO₃を誘電体として使った試料では、誘電体のゲート電圧特性が弱かったので、電界効果の実験はおこなえなかった。

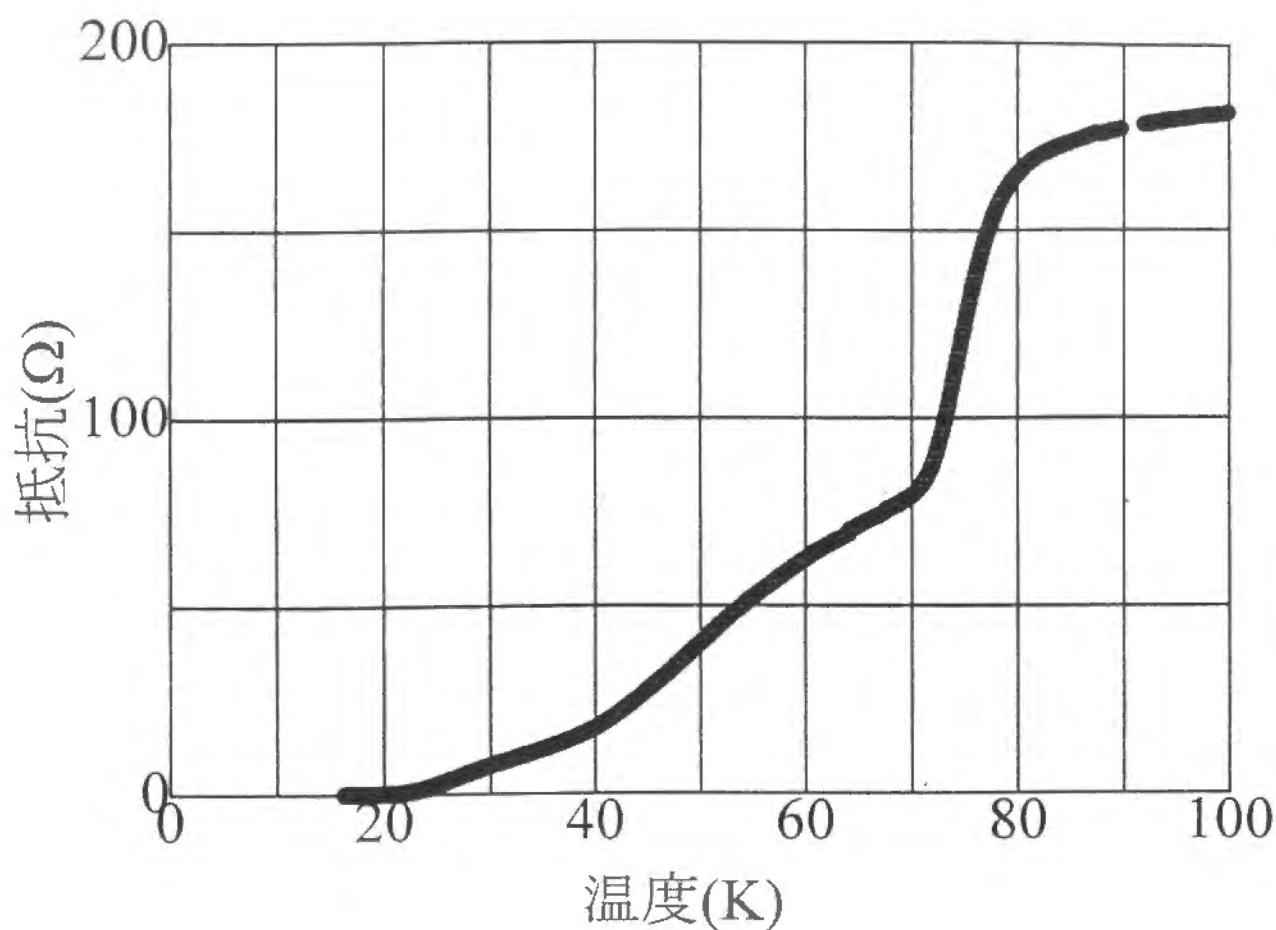


図.C.1.3-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

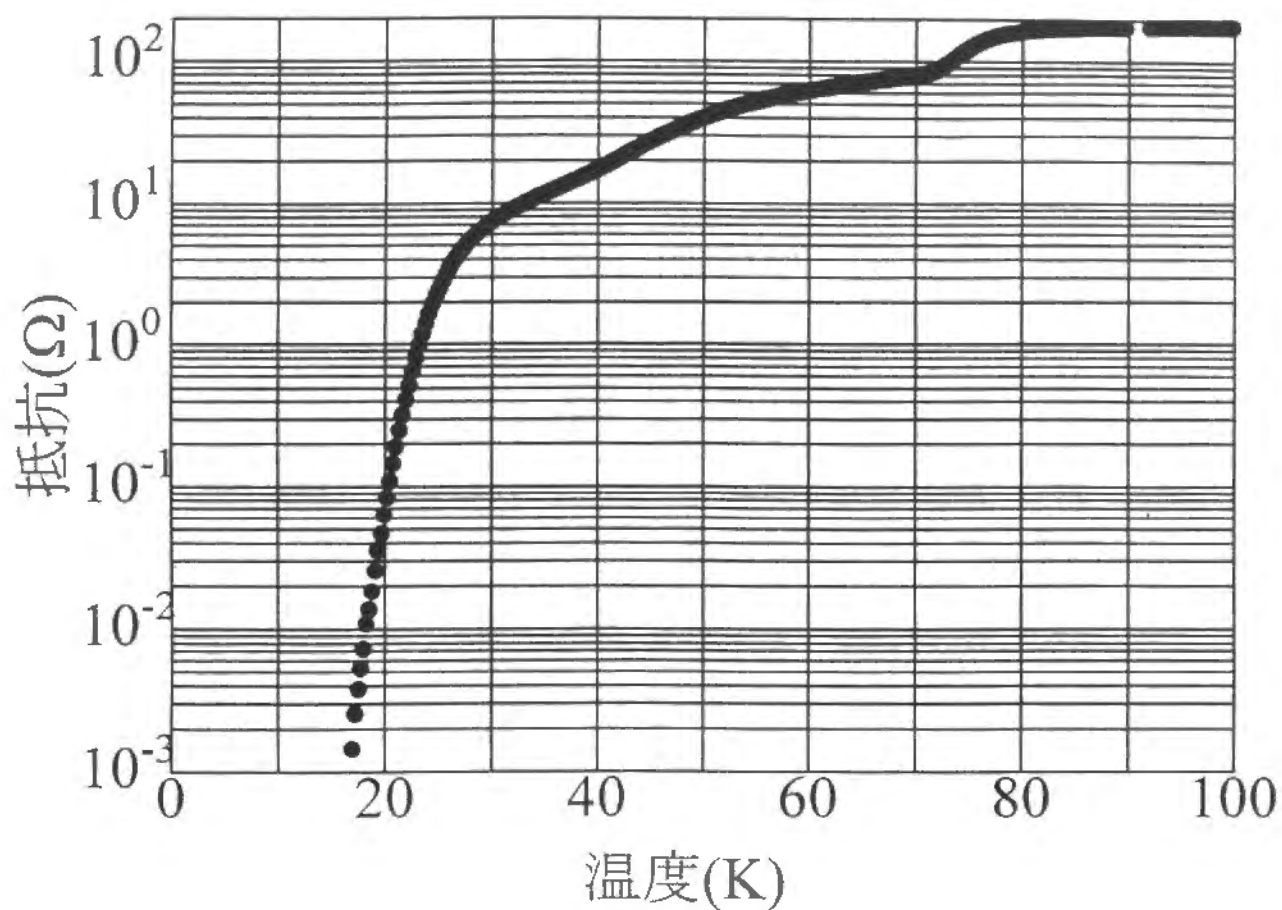


図.C.1.3-2 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

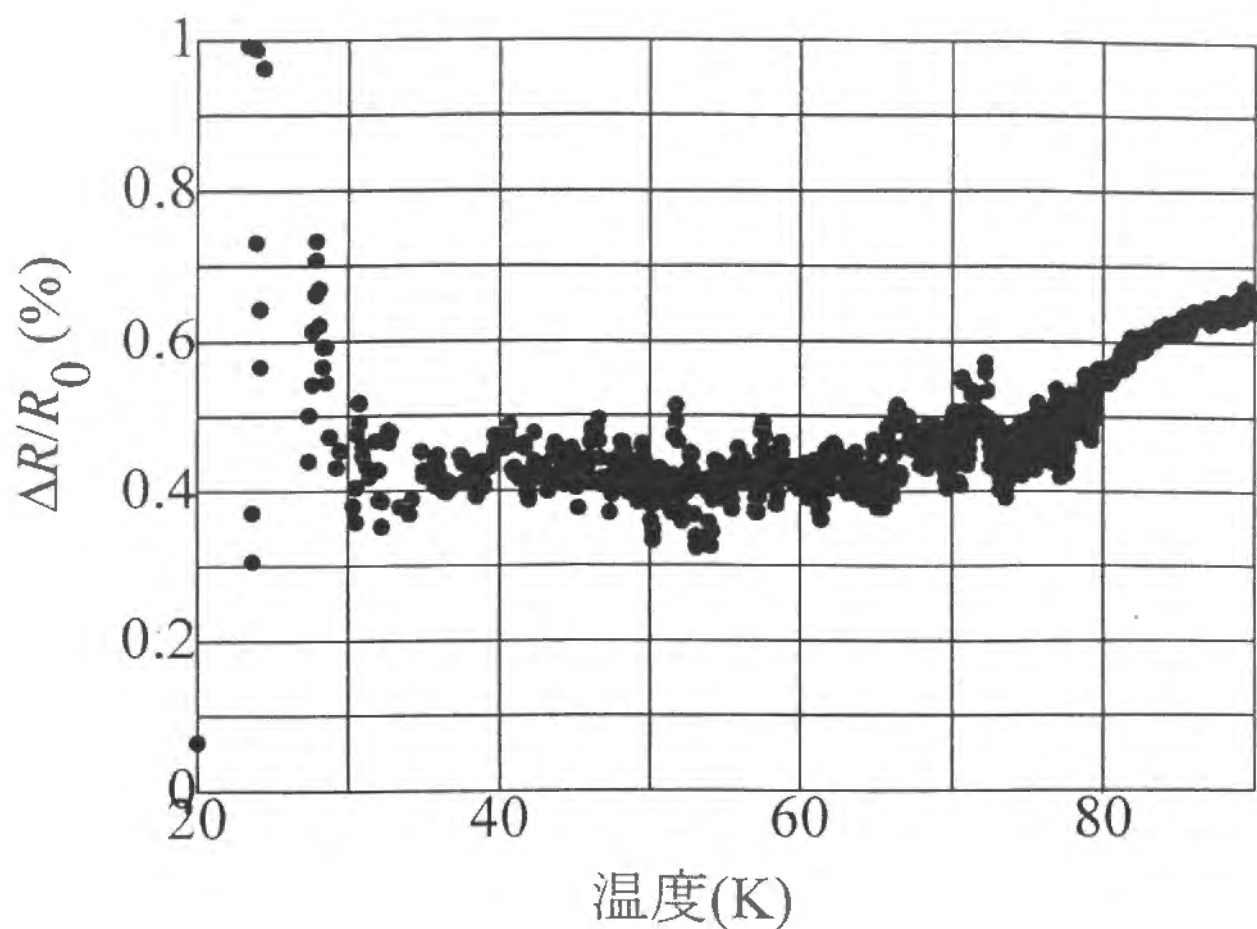


図.C.1.3-3 抵抗の電界効果の
温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
ゲート電圧は $V_g=+1.0\text{V}$

C.2 PrBCO 膜が1層のとき (試料 20)

この試料においては、La ドープの $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上の電界効果のための誘電体層は、スパッタ法により作成されている。その膜厚はわからないが、電界効果の測定においては、静電容量を測っているのので、データの解析には必要がない量である。バッファ層として、 SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されており、その上に、まず、PrBCO 層を1層蒸着し、その上に、YBCO 薄膜が6層蒸着されている。さらに、その上に保護膜として PrBCO が6層積層された試料である。バッファ層は、誘電体層がスパッタ膜であることもあり、蒸着前に一度、空気中に取り出しているのので、表面の平滑化の目的で蒸着している。また、上部電極は白金電極が 400\AA 蒸着されていて、下部電極は、白金電極が 1000\AA の厚さだけスパッタ法でつけられている。また、バッファ層の SrTiO_3 と、YBCO と、PrBCO の蒸着温度は、 690°C で蒸着を行った。ここで、6章で述べた試料よりも高温で YBCO を蒸着しているのは、マスクを使っていないためである。誘電体の作成温度は 720°C であり、蒸着膜と比べて少し高い温度で作成している。

ここで使った誘電体は、付録 C の 1.3 節で述べた試料の誘電体と同時に作ったものを分割して使っており、そのため特性は同じであり、誘電体の静電容量は、温度 77K において、 $0.33\mu\text{F}$ であった。

さて、抵抗の測定は $5\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.C.2-1 と図.C.2-2 に示す。後のグラフの方は、抵抗軸を対数でプロットしてあるため、低温での振る舞いがよく見える。測定電流は大きいですが、この電流まで抵抗値が電流によっては変わらないことが確かめられている。そのため、低抵抗まで信号ノイズ比を改善して測ることが出来る。磁場は 0T であり、ゲート電圧はかかっていない。対数プロットのグラフをみると低温の非常に抵抗の小さいところで、2段転移になっている。しかし、かなり、転移はきれいで、一段転移に近い。逆構造の試料では、超伝導転移が、多段になることが多かったが、これは、超伝導体層が、誘電体層の上に蒸着されるため、誘電体層の表面の平坦性が少し悪いことによるのかもしれないのだが、PrBCO 層を1層積むことにより、平坦性がかなり改善されたと考えられる。

次に、抵抗の電界効果の温度変化を、図.C.2-3 に示す。ここで、ゲート電圧は 0.5V であ

る。ここで、電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。磁場はかかっていない。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧では抵抗は下がり、正のゲート電圧では抵抗は増大した。抵抗の電界効果は温度が下がるとともに一度減少し、低い温度では増大していつている。この、抵抗の電界効果の減少の原因は、多段転移の試料の場合、面内方向でキャリアーが変化しない部分があるためではないかと考えられる。

抵抗の電界効果の温度変化が一定値を取る高温でのデータを使って、ここで、正常状態の抵抗の電界効果を求めておくと、ゲート電圧 0.5V に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.005\% \quad (113)$$

であった。この値を、7章で解析したように、キャリアー数の変化と比べてみると、キャリアー数の変化は、 $\Delta N/N=0.36\%$ であり、この値と比べて、抵抗の電界効果は非常に小さいことがわかる。約 1/70 である。

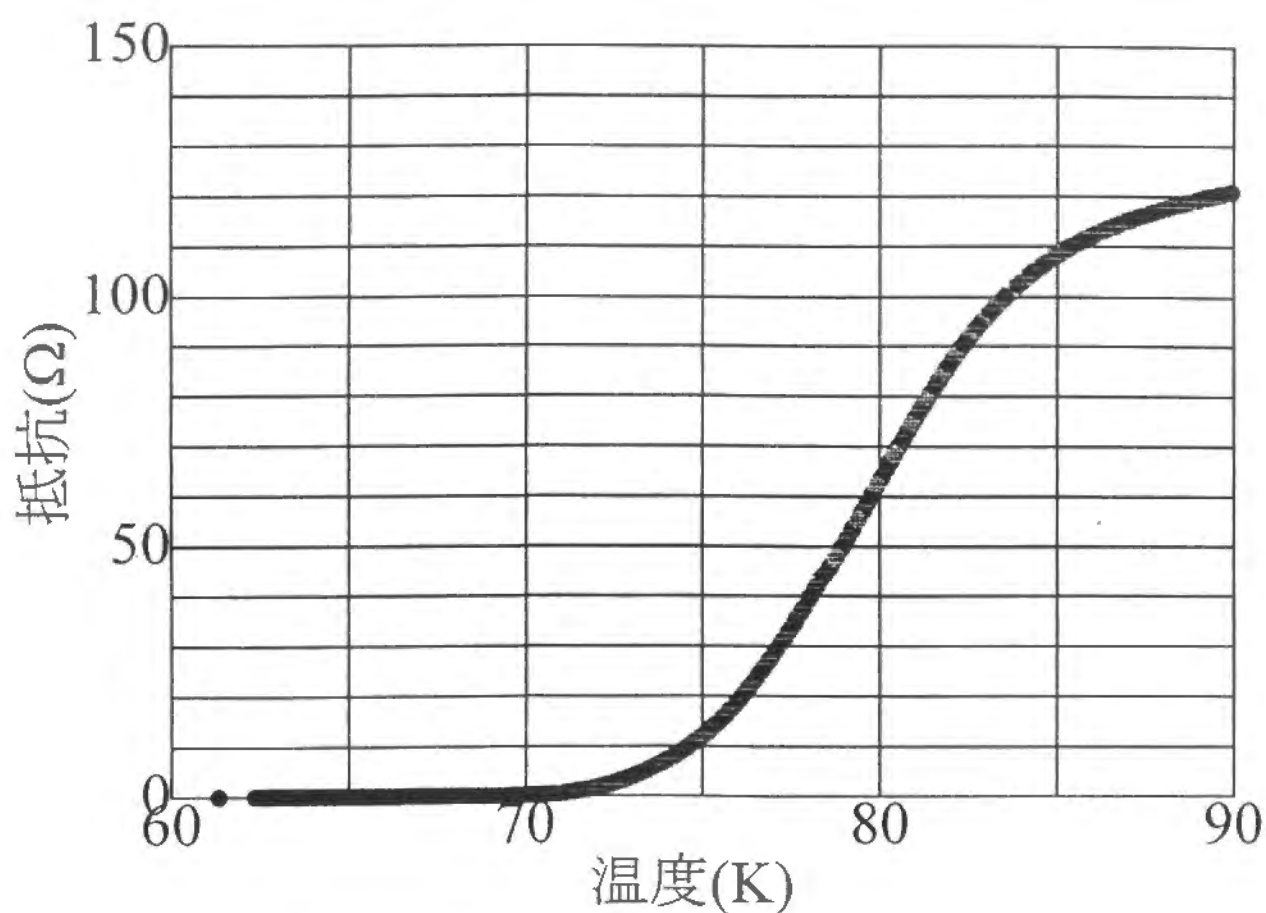


図.C.2-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

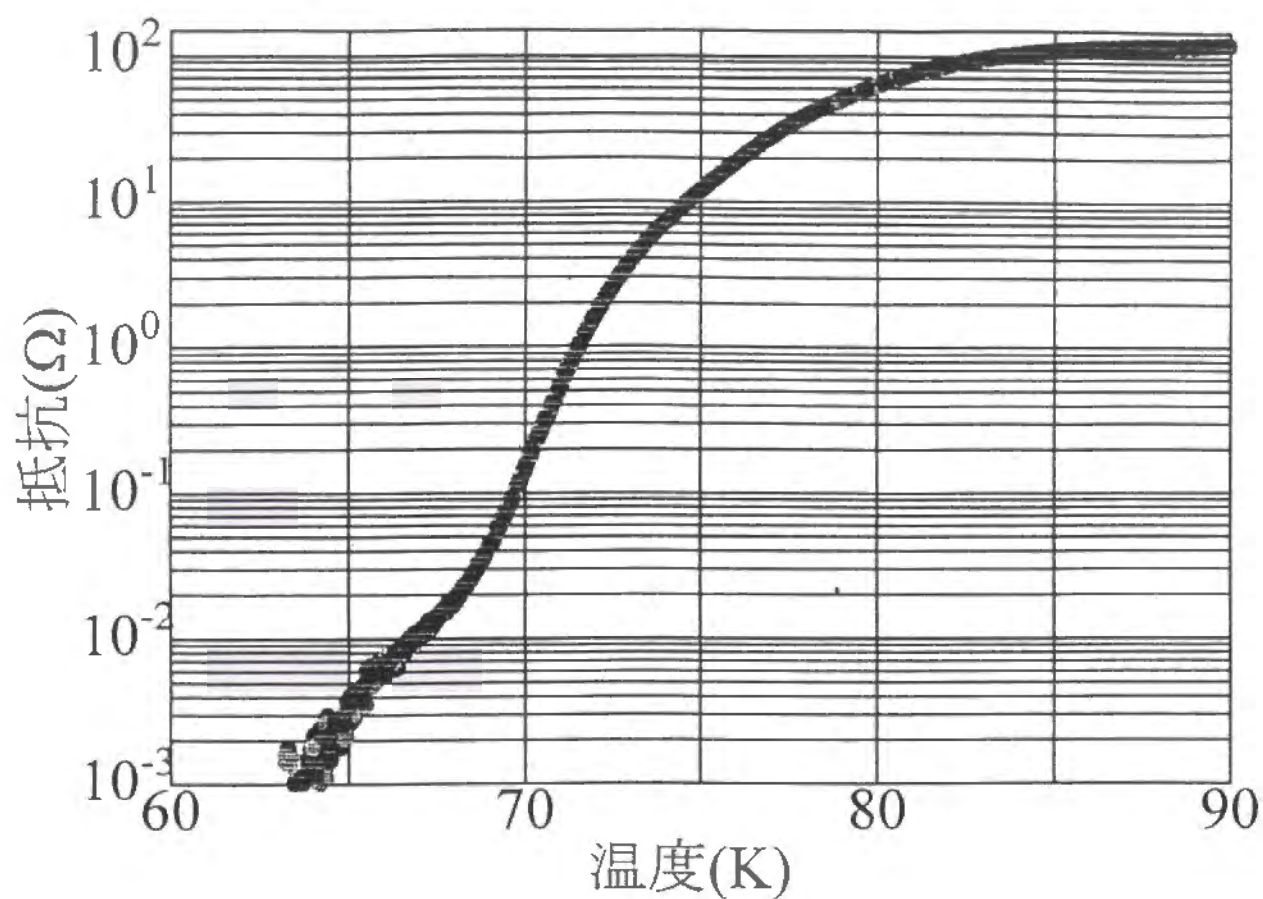


図.C.2-2 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

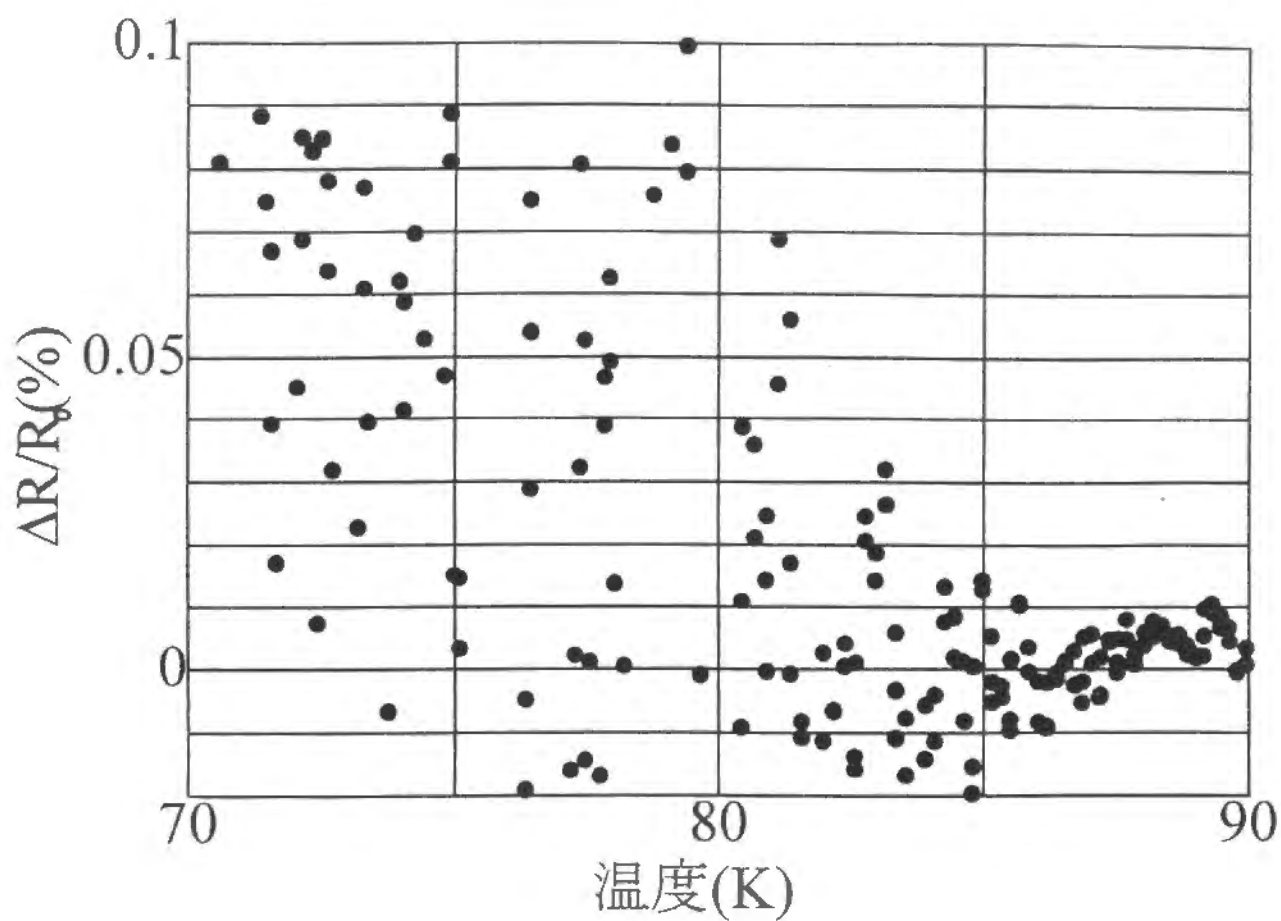


図.C.2-3 抵抗の電界効果の
温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
ゲート電圧は $V_g=+0.5\text{V}$

C.3 PrBCO 膜が2層のとき (試料 21)

この試料においては、La ドープの $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上の電界効果のための誘電体層は、スパッタ法により作成されている。その膜厚はわからないが、電界効果の測定においては、静電容量を測っているのので、データーの解析には必要がない量である。バッファ層として、 SrTiO_3 が 30\AA 蒸着されており、その上に、まず、PrBCO 層を2層蒸着し、その上に、YBCO 薄膜が6層蒸着されている。さらに、その上に保護膜として PrBCO が6層積層された試料である。バッファ層は、誘電体層がスパッタ膜であることもあり、蒸着前に一度、空気中に取り出しているのので、表面の平滑化の目的で蒸着している。また、上部電極は白金電極が 400\AA 蒸着されていて、下部電極は、白金電極が 1000\AA の厚さだけスパッタ法でつけられている。また、バッファ層の SrTiO_3 と、YBCO と、PrBCO の蒸着温度は、 690°C で蒸着を行った。ここで、6章で述べた試料よりも高温で YBCO を蒸着しているのは、マスクを使っていないためである。誘電体の作成温度は 720°C であり、蒸着膜と比べて少し高い温度で作成している。

ここで使った誘電体は、前節で述べて試料の誘電体とは、違うものであり、室温での誘電体の膜厚方向の抵抗は、 $2.4\text{M}\Omega$ と高かった。また、誘電体の静電容量は、温度 77K において、 $1.0\mu\text{F}$ であった。かなり、満足のいく静電容量の誘電体薄膜が作成出来たと考えられる。

さて、抵抗の測定は $5\mu\text{A}$ でおこなったが、抵抗の温度変化を図.C.3-1 と図.C.3-2 に示す。後のグラフの方は、抵抗軸を対数でプロットしてあるため、低温での振る舞いがよく見える。測定電流は大きいですが、この電流まで抵抗値が電流によっては変わらないことが確かめられている。そのため、低抵抗まで信号ノイズ比を改善して測ることが出来る。磁場は 0T であり、ゲート電圧はかかっていない。対数プロットのグラフをみても、非常に抵抗の小さいところまで、きれいに一段転移で転移している。逆構造の試料では、超伝導転移が、多段になることが多かったが、これは、超伝導体層が、誘電体層の上に蒸着されるため、誘電体層の表面の平坦性が問題となることによるのかもしれないのだが、PrBCO 層を2層積むことにより、平坦性がかなり改善されたと考えられる。また、もう一つの原因は、PrBCO 層があるために、YBCO が蒸着されるときに、その下にある物質の格子定数が、YBCO 結

晶の格子定数と近くなっているということも転移がきれいな一因であろう。

誘電体の膜厚方向の電流電圧特性を、図.C.3-3 に示す。測定温度は、89K であり、磁場はかかっていない。低いゲート電圧において、リーク電流が、前節の試料の誘電体と比べて大きい、概して、よい特性の薄膜である。

次に、抵抗の電界効果の温度変化を、図.C.3-4 に示す。ここで、ゲート電圧は 0.6V である。ここで、電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。磁場はかかっていない。抵抗の電界効果による変化の方向は、負のゲート電圧で、抵抗は下がり、正のゲート電圧で、抵抗は増大した。抵抗の電界効果は温度が下がっても、ほぼ一定値であり低い温度では増大しているようにみえるが、明確にみえているわけではない。

抵抗の電界効果の温度変化が一定値を取る高温でのデータを使って、ここで、正常状態の抵抗の電界効果を求めておくと、ゲート電圧 0.6V に対して、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.04\% \quad (114)$$

であった。この値を、7 章で解析したように、キャリアー数の変化と比べてみると、キャリアー数の変化は、 $\Delta N/N=1.2\%$ であり、この値と比べて、抵抗の電界効果は非常に小さいことがわかる。約 1/30 である。

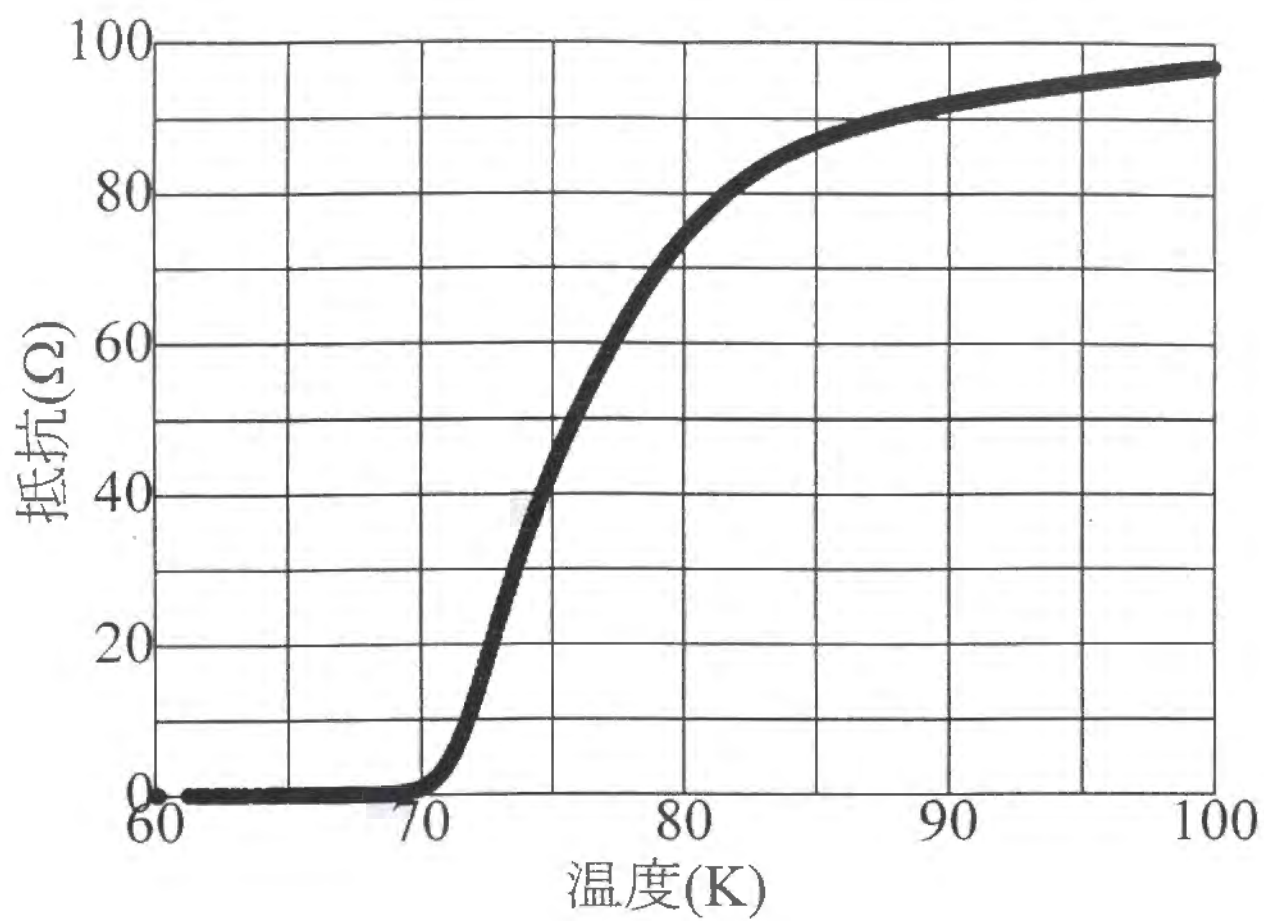


図.C.3-1 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

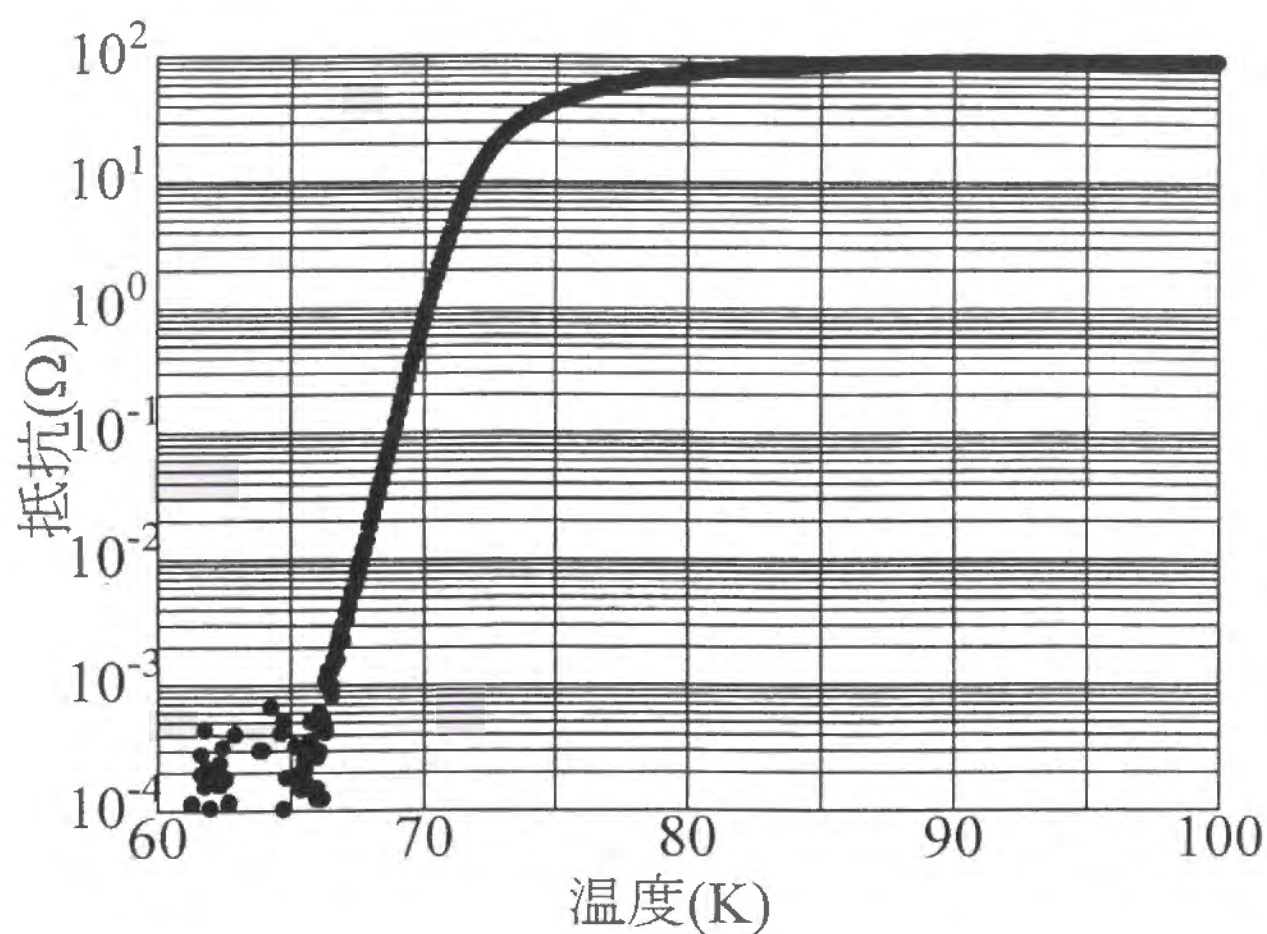


図.C.3-2 抵抗の温度変化

ゲート電圧は $V_g=0V$ 、磁場の強さは $H=0T$ である。

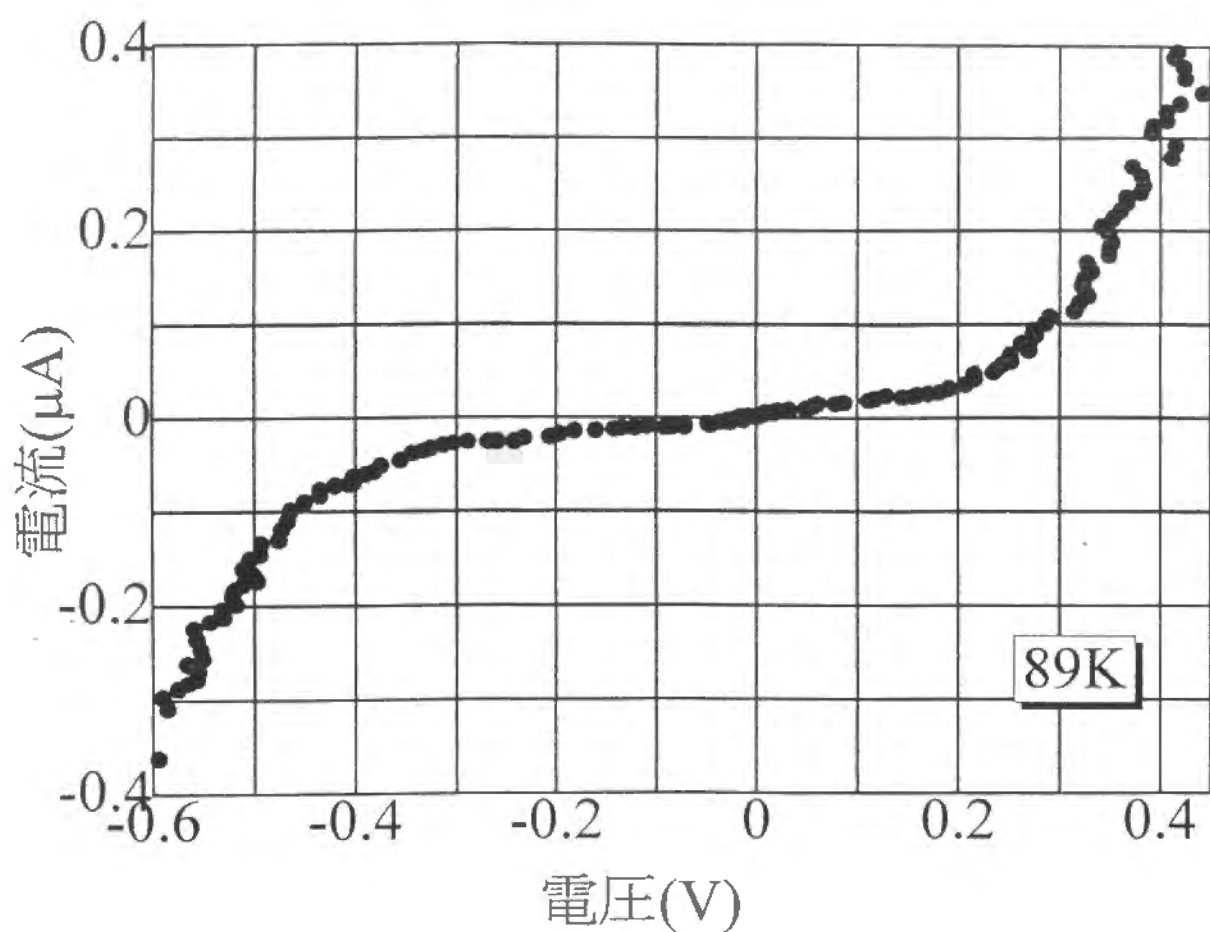


図.C.3-3 誘電体の電流電圧特性

測定温度は、 $T=89\text{K}$ であり、
磁場はかかっていない。

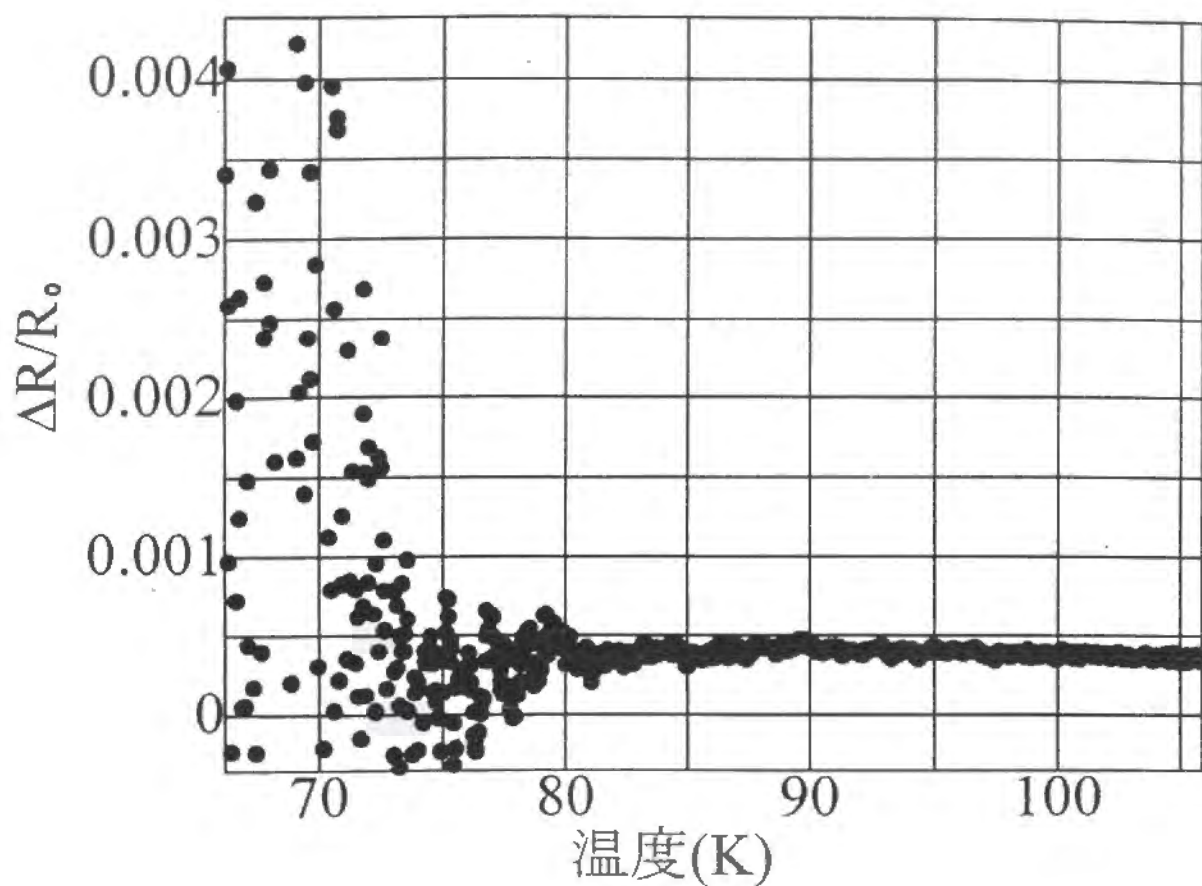


図.C.3-4 抵抗の電界効果の
温度変化

磁場の強さは $H=0\text{T}$ であり、
ゲート電圧は $V_g=+0.6\text{V}$

C.4 PrBCO 膜の厚さ依存性

この章では、誘電体層と超伝導体層のあいだに、PrBCO が存在するとどうなるかということを述べて来た。この場合、7章の解析と比べると、キャリアー数の変化とくらべて、抵抗の電界効果が非常に小さいのである。ここで、7章の式(86)で定義されている α_R を、誘電体層と超伝導体層のあいだのPrBCO層の厚さに対してプロットしてみる。つまり、抵抗の電界効果のキャリアー数の変化率に対する比をプロットするのであるが、このグラフを、図.C.4-1に示す。このグラフから、電界効果は、PrBCOの膜厚に対して、指数関数的に減っていつていることがわかる。つまり、電場は、PrBCO層によって遮蔽されているのである。ここで、その遮蔽距離を求めると、約 5.3\AA である。YBCO薄膜では、電場の遮蔽が、超伝導体層1層以上であると考えられるのに対して、PrBCOによる遮蔽距離は、短い。この違いは、2つの物質の誘電率の違いであろう。これは、YBCOが、通常の金属と比べて、大きな誘電率を持っているのに対して[48, 49]、PrBCOはYBCOに比べると誘電率が小さく、普通の半導体程度の誘電率を持っていると考えられていることと対応している。電界効果のための誘電体とYBCOの間にPrBCO層があると、たとえ1層でも、遮蔽効果により電界効果はかなり小さくなってしまう。

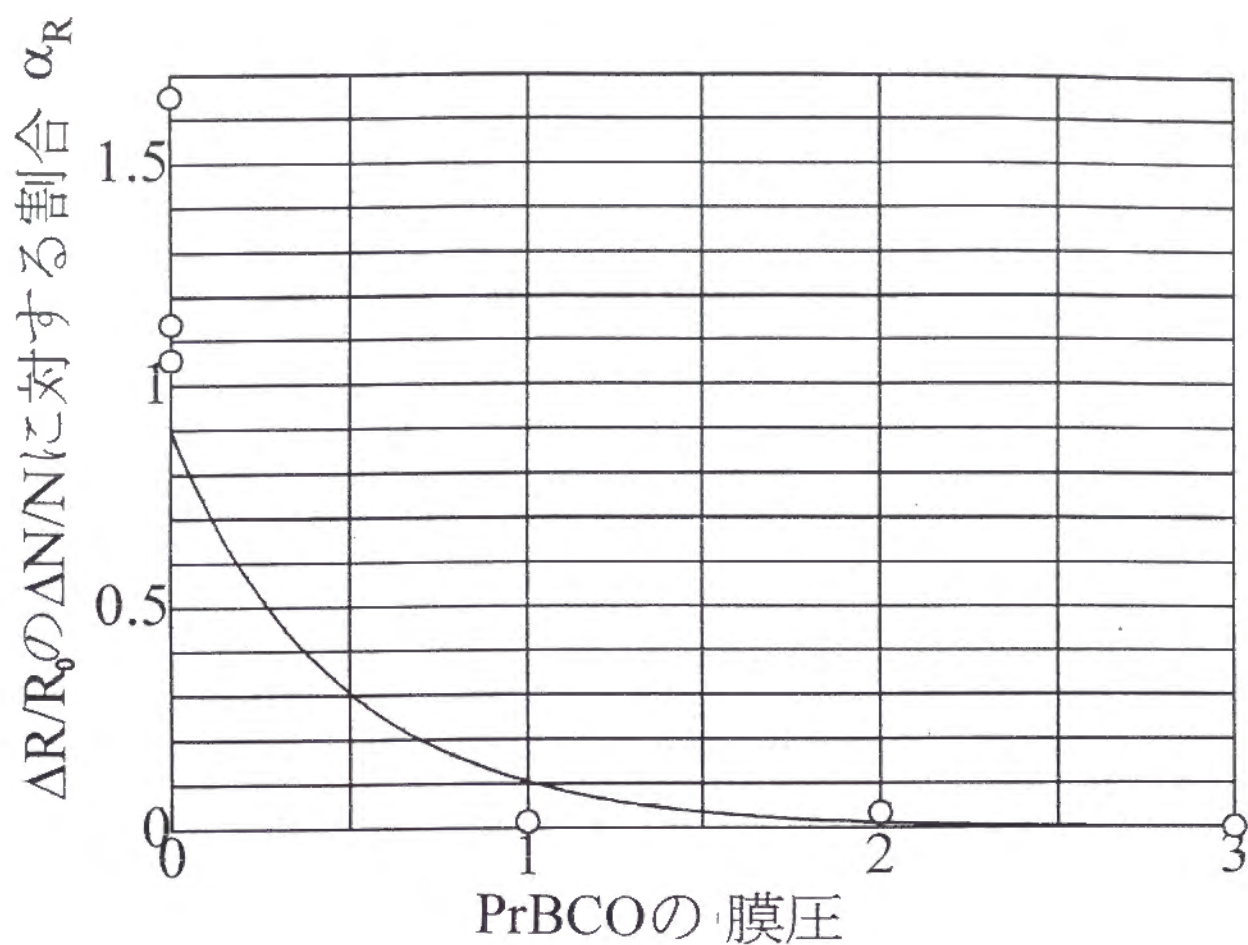


図.C.4-1 電界効果の PrBCO の
膜厚依存性

D 無限層構造 SrCuO_2 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ における電界効果

我々は、YBCO 以外の試料として、無限層膜でも電界効果の実験を行なった。まず、無限層構造についてまとめた後、各試料での抵抗の電界効果を述べる。その後、7章で述べた解析がそのまま成り立つと仮定して、無限層構造のキャリアー量とその符号を求めた。

無限層構造というのは、A をアルカリ土類として、 ACuO_2 という構造の物質であり、図.D.0-1 に示すように、 CuO_2 層と A^{2+} イオン層が交互に積み重なって出来ている。これは、銅酸化物において、超伝導機構と関連があると考えられている CuO_2 シートを持つ化合物としては、もっとも簡単なものである。普通この構造は、アルカリ土類 (AE) とストロンチウム (Sr) を使って、 $\text{Sr}_{1-x}(\text{AE})_x\text{CuO}_2$ という構造の無限層構造物質として作られる。アルカリ土類には、様々なものが使われるが、この部分に、カルシウム (Ca) を使って、 $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ という組成で、Siegrist *et al.* が初めて合成に成功した [52]。1988 年のことである。しかし、常圧下で無限層構造を合成する限り、 $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_2$ という組成の近くでしか、合成できない。そのため、超伝導は発現しなかった。

1989 年に、Takano *et al.* は、6GPa の高圧下での無限層構造の合成を行ない、より広範な組成範囲での無限層構造の合成を可能とした [53]。また、高圧合成以外の手段として、適当な基板の上でのエピタキシャル成長による無限層構造の合成も様々な人達によって行なわれた。基板としては、例えば、 SrTiO_3 などが使われる。Kanai *et al.* [54] と Li *et al.* [55] とは、レーザー・モレキュラー・ビーム・エピタキシー (MBE) の方法によって、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ の無限層構造物質を合成した。また、Adachi *et al.* [56] はスパッタの方法によって、 $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{CuO}_y$ を合成した。超伝導転移を起こす無限層物質の合成にも成功したが、転移温度は 16K と、非常に低かった。さらには、Norton *et al.* [57] もまた、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ の無限層構造物質を、パルス・レーザーを用いた、成膜法で合成した。しかし、組成の釣合が取れた無限層構造物質は、不安定であったり、絶縁体であったりした。また、超伝導転移を起こしてもその転移温度は低かった。

そこで、キャリアーのドーピングが行なわれるわけであるが、その方法としては、2つの方法がある。ひとつは、Sr のサイトに大きな希土類を入れることによる電子・ドーピングの手法である。この方法により、Smith *et al.* は、 $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{CuO}_2$ 系において、

40K の転移温度を持つ無限層物質を合成した [58]。また、Er *et al.* は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ において、43K の転移温度を達成した [59]。そして、Ikeda *et al.* は、Ln を La, Nd, Sm, Gd と変えて、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ の無限層構造を合成し、希土類と超伝導転移温度の関係について議論している [60]。上にあげた、3つのグループにおいて、無限層構造物質の合成と希土類の導入は、高圧合成の手法で行なわれた。もうひとつの、キャリアー・ドーピングの方法は、Sr のサイトのような、この節の始めに述べた、いわゆる、A サイトへのペーカンシーの導入による方法である。この方法では、ホールドーピングが行なわれる。Takano *et al.* により、Ba-Sr-Cu-O 系で、90K と 60K の無限層膜構造の超伝導体が 6GPa の高圧、1473K の高温での合成により作成された [61]。Hiroi *et al.* は、Sr-Cu-O 系において、高圧合成で、80K と 100K の転移温度を達成した [62]。さらには、Azuma *et al.* は、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ のシステムにおいて、超伝導転移温度が、110K にも達する、無限層構造物質を高圧合成で作成した [63]。また、Adachi *et al.* も、また、Sr-Ca-Cu-O の系を高圧合成で合成している [64]。レーザー MBE の方法を用いては、Feenstra *et al.* が $\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_{2-\delta}$ の系で行なっているが、この方法では、まだ、超伝導がはっきりと見える無限層構造物質は合成されていない [65]。

我々は、単結晶基板上へのエピタキシャル成長によって、無限層構造を持つ薄膜を作り、電界効果の実験をした。高圧合成による試料では、Hall 効果などの各種物性測定は困難であり、薄膜を利用した物性測定は、重要である。特に、電界効果の測定により、キャリアーの種類やキャリアー数を見積もることが出来る。また、無限層構造の薄膜は、キャリアー数の少ないと考えられている系なので、単純なキャリアー数変化モデルにたつと、このことは、大きな電界効果による物性変化の観測の期待につながる。また、我々は、Gd ドーピングによるエレクトロン・ドーピングの効果、酸素アニールによるホールドーピングの効果についても、この電界効果の実験をとおして議論する。

さて、我々は、反応性蒸着法を用いて、無限層構造薄膜を作成したわけであるが、まず、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上における Sr-Cu 系酸化物の成長条件、生成相について検討する。図.D.0-2 にこの系の生成図を示す。生成図自体は、高圧合成や基板上エピタキシャル成長等の試料の作成方法によって違うわけであるが、ここに示したのものは、我々の行なった反応性蒸着

法によるものである。この場合、基板温度および蒸着中の酸素圧に応じて、 Sr_2CuO_3 (213相)、 SrCuO_2 (常圧相)、 $\text{SrCuO}_2(\text{SCO})$ (高压相；無限層構造)、の3種類の物質が生成する。ただし、基板表面上の酸素圧を定量的に求めることは困難であり、2.45GHzのマイクロ波励起を施した酸素プラズマを用いているため、実際に反応に関与している酸素量については述べることは出来ない。また、装置内の酸素吹き付け構造の改良等の装置自体の改良によっても酸素圧はかなりの影響を受けるので、詳細な状態図を作成することは出来ないが、蒸着中の酸素圧については、おおよその傾向についての生成図を示した。縦軸の基板温度については、我々がこの研究で使った温度範囲である550℃から700℃で示してある。無限層構造を单相で得るためには高い酸素圧が必要であり、酸素圧が低い場合には、基板温度に応じて、低い基板温度では常圧相が、高い基板温度では213相が生成する。さらに、無限層構造を作るためには比較的低い温度でないと生成することが出来ず、高い温度では213相が出来てしまう。これら、3種類の物質は、最適条件で作成すれば、それぞれ单相で得ることが出来る。

図.D.0-3 にこうして得た3種類の物質のX線回折パターンを示す。ここで、薄膜は、 SrTiO_3 (001)基板上に蒸着され、保護膜として、 Pr_4O_7 が蒸着されている。すべてc軸配向膜であり、(00l)ピークが観測される。ここで、それぞれの膜のc軸長は、213相で12.7Å、常圧相で16.3Å、無限層構造膜で3.45Åである。

213相は $\text{Sr}:\text{Cu}=2:1$ であり、常圧相と無限層は $\text{Sr}:\text{Cu}=1:1$ であるが、蒸着の際の蒸着量の比率にかかわらず、生成物は基板温度と蒸着中の酸素圧によってきまる。

図.D.0-4 に、4軸X線装置で(113)反射の観測を行なった結果を示す。 SrTiO_3 (113)を内部基準として(00l)、(hh0)の2方向にスキャンし、(00l)方向スキャンからc軸長、(hh0)方向スキャンからa軸長の情報を得ることが出来る。この結果より、a軸の長さが3.906Å、c軸の長さが3.446Åと見積もることが出来る。さて、これらを、無限層構造のバルクの値である、a軸長3.926Å、c軸長3.432Å[53]、そして、 SrTiO_3 におけるa軸長の3.905Åと比較すると、a軸長は無限層構造のバルク値より約0.5%短く、 SrTiO_3 とほぼ一致している。このことから、無限層構造薄膜が基板の SrTiO_3 格子と同じ格子定数に歪んでいることがわかる。一方、c軸長はバルク値より約0.4%長い。

無限層構造における Sr の量であるが、X 線回折パターンの (001) と (002) との強度の比から見積もることが出来る。Sr_xCuO₂における x が小さくなるにつれて、(001) ピークと (002) ピークの強度が接近してくることがわかっている。Sr 含有量は、Sr と Cu の蒸着の比が一定でも変わり、主として、酸化条件の違いでさまる。酸化条件を変えて調べることで、我々は、 $x=0.9\sim0.95$ の無限層薄膜を定常的に得る条件がわかっている。

次に、電界効果測定用の試料の構造の概念図を図.D.0-5 に示す。

蒸着速度は、SrCuO₂については 0.5Å/sec、BaTiO₃については 0.7Å/sec で行なった。基板温度は、SrCuO₂だけを蒸着する場合は、低温かつ高酸素圧という条件より、620℃辺りで作成したが、電界効果実験用試料については、670℃で蒸着した。というのは、この場合、電界効果のためのコンデンサーとして誘電体を蒸着しないといけないのであるが、この誘電体は、蒸着温度として、むしろ、高温を要求する。しかし、蒸着中に温度を変えることは、無限層構造薄膜自体へのダメージが大きいので、通常よりも高い温度で無限層構造薄膜を作るための条件を調べ、さらに酸素圧を増やすことにより生成可能であることがわかったので、670℃での無限層構造の成膜をおこなった。

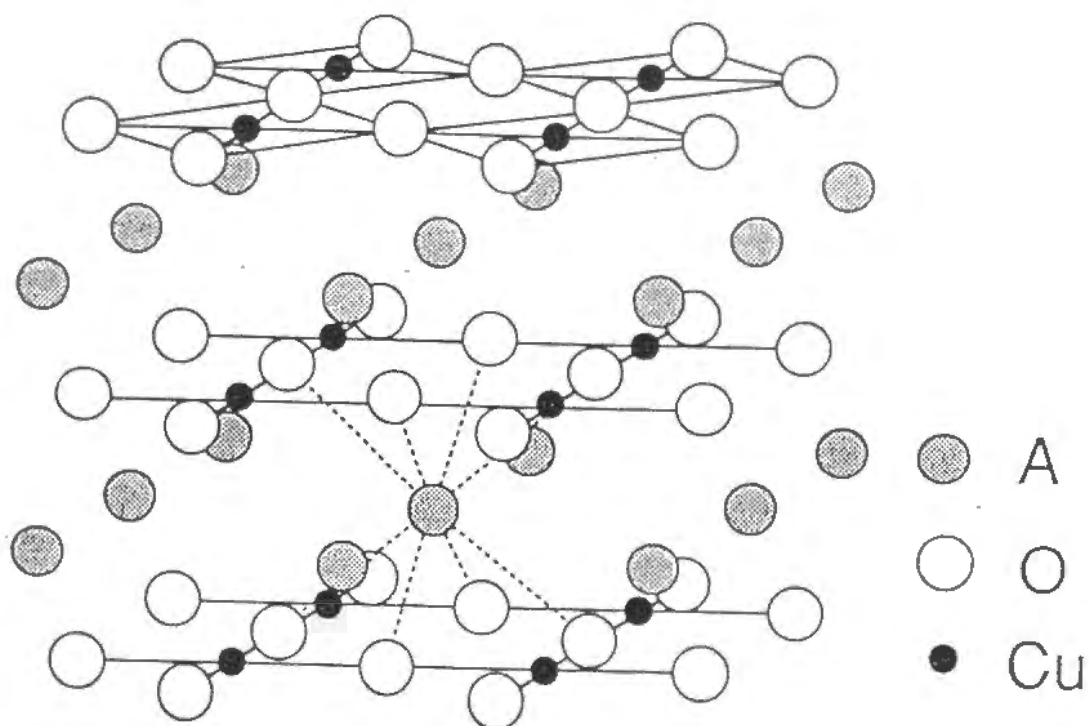
まず、SrTiO₃の上に無限層膜を 25 ユニット・セル蒸着する。25UC での膜厚は、86.25Å である。このときは、図.D.0-5(b) に示すようなマスクを使って蒸着している。図.3-1 のときのマスクのサイズでいうと大きいサイズのマスクと大きさは等しい。また、蒸着温度は、670℃である。蒸着中の酸素圧は、約 10^{-2} Torr であり、図.D.0-5 の平面図でいうと右の方向から、導入されている。さらに、4 端子法で測定するときに使う足の部分が大気中にさらされたときの無限層構造膜の保護用の薄膜として、BaTiO₃を 15Å 蒸着した。無限層構造膜の場合は、Ba がその中にとけ込むことがないので、誘電体との整合性を考えて BaTiO₃を保護膜に使った。次に、4 端子法で抵抗を測定するための足の部分を基板面から 1mm 浮かせた移動型マスクで、その場で覆い、そのままの温度で、誘電体 BaTiO₃を蒸着した。温度を変えず連続して誘電体も蒸着しているために、ゲート電圧耐性の強い誘電体を作成することが出来る。蒸着終了後、約 100Torr の酸素雰囲気中でアニールした。これは、ホールドーピングのためである。温度を下げた後、室温で、電極用のマスクをつけて、300Å の厚さの白金を蒸着した。我々は、Gd のドーピング、あるいは、酸素アニーリングを行なうか

どうかといった条件の違いも調べたのであるが、蒸着法の違い等は、後節で測定データとともに述べる。

ただし、我々の作った無限層構造薄膜は、Sr の量が、5%程度欠損しているが、その量は、特定出来ず、組成式には書かない。また、蒸着薄膜では、酸素の欠損が起きるが、これも省略する。試料のマスクパターンは図.D.0-5 に示してあるが、酸素は、この図の平面図で、右側から吹き付けている。しかし、どの程度の距離に置くのかという、酸素吹き付け管の位置は3次元総ての方向について難しく微妙である。そのために、4端子測定用の足の抵抗が一部で非対称に大きくなったりしている。

この章の試料は、誘電体 BaTiO_3 を付録 B の 5 節で述べた連続蒸着の方法で作成を行なっているので、誘電体は、ゲート電圧耐性の強いものが作成出来た。この誘電体の電流電圧特性の例を、図.D.0-6 に示す。測定温度は、77K である。 SrTiO_3 を誘電体として利用した試料と比べて、誘電体のゲート電圧耐性が強いのが分かる。

以下の節では、無限層構造膜 SrCuO_2 と Gd がドーブされた無限層構造膜 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ について、試料の特性を述べた後に抵抗の電界効果について述べる。ただし、Gd をドーブした試料に関しては、酸素によるアニーリングを行った試料と行わなかった試料とを両方測定した。



無限層構造 (Tetragonal, $I4/mmm$)

図.D.0-1 無限層構造の結晶構造

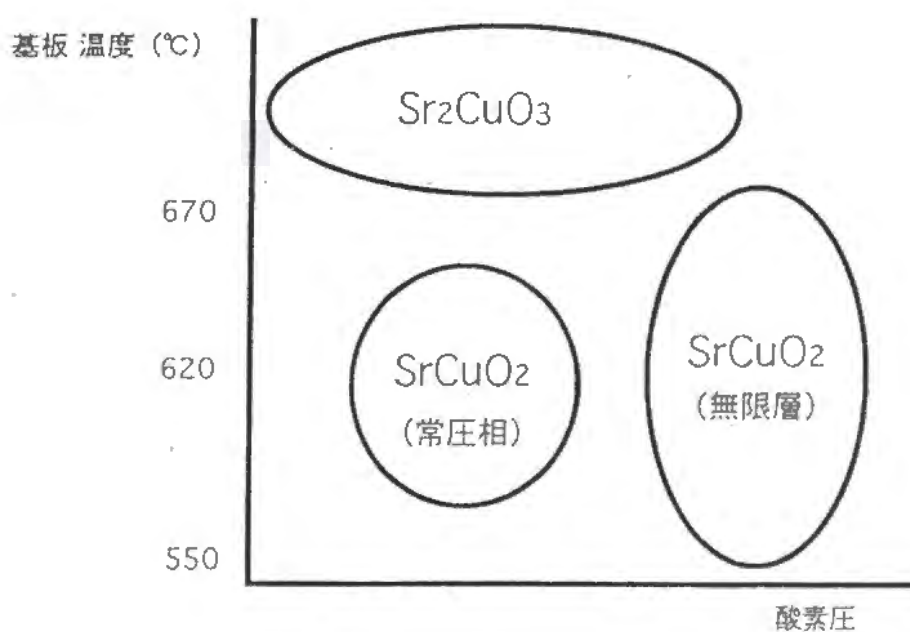


図.D.0-2 Sr-Cu系酸化物の生成図
(SrTiO₃(100)基板上)

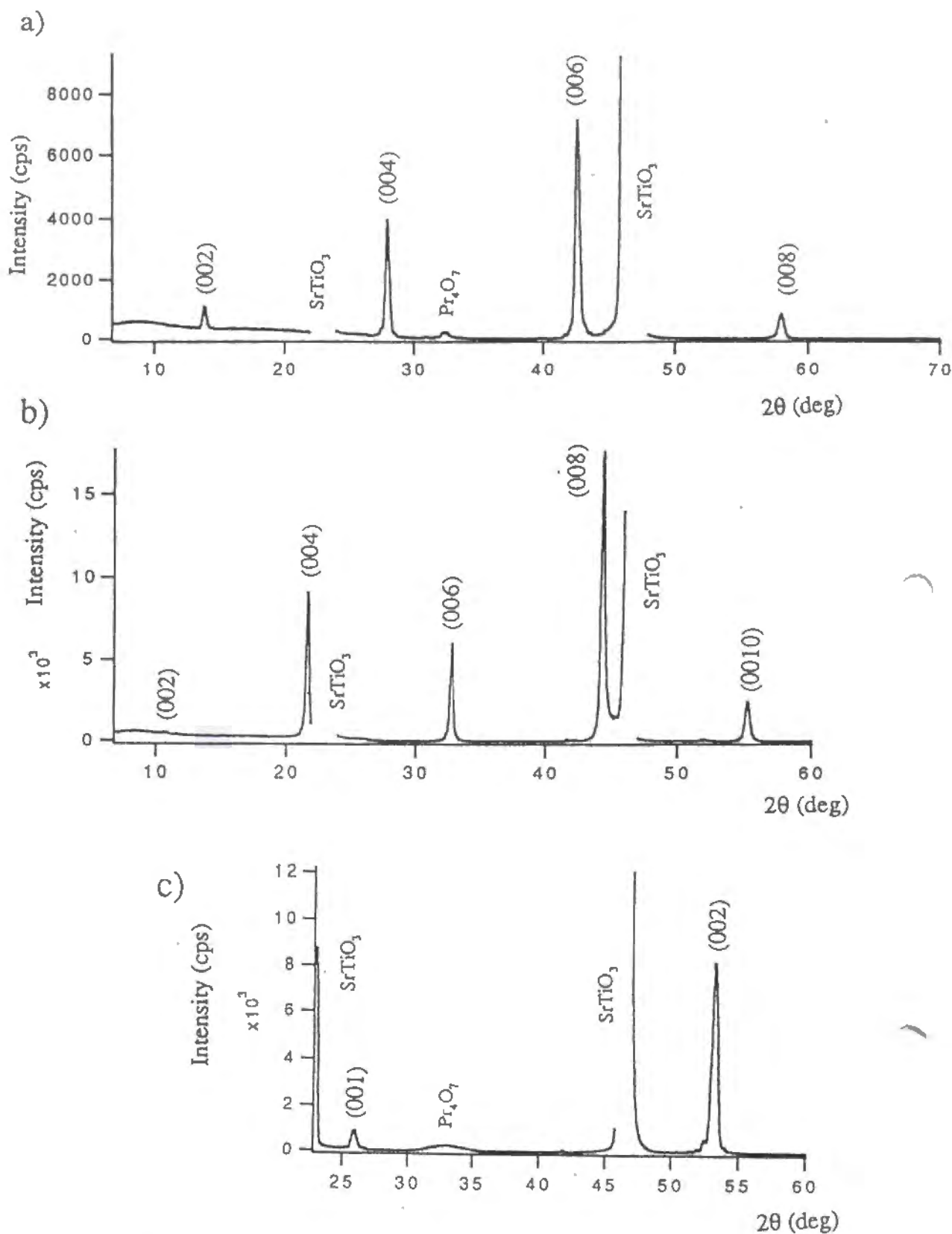


図.D.0-3 Sr-Cu系酸化物のXRDパターン

- a) $\text{Pr}_4\text{O}_7/\text{Sr}_2\text{CuO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$
 b) $\text{Pr}_4\text{O}_7/\text{SrCuO}_2(\text{常圧層})/\text{SrTiO}_3(001)$
 c) $\text{Pr}_4\text{O}_7/\text{SrCuO}_2(\text{高圧層})/\text{SrTiO}_3(001)$

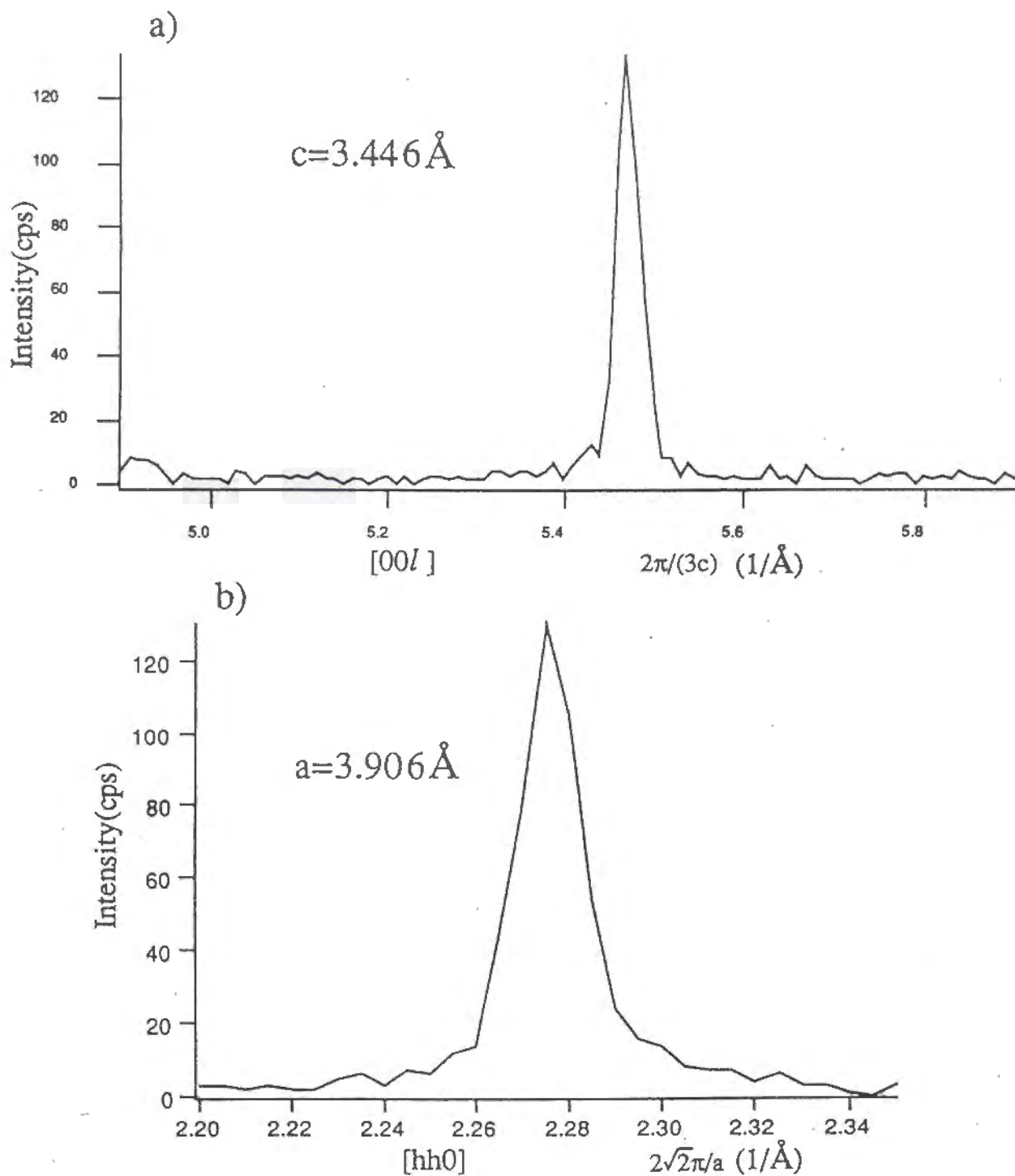
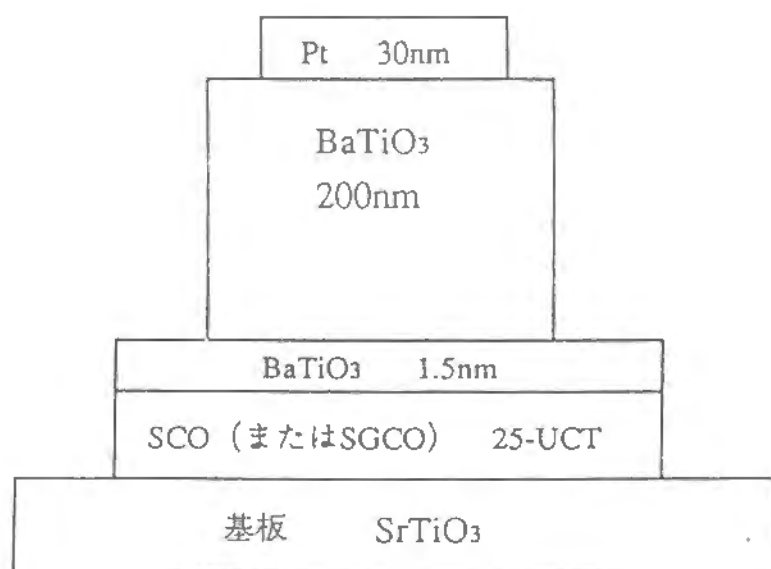


図.D.0-4 SrCuO_2 無限層薄膜の(113)
近傍のXRDパターン
a)[00l]方向、b)[hh0]方向

a)



b)

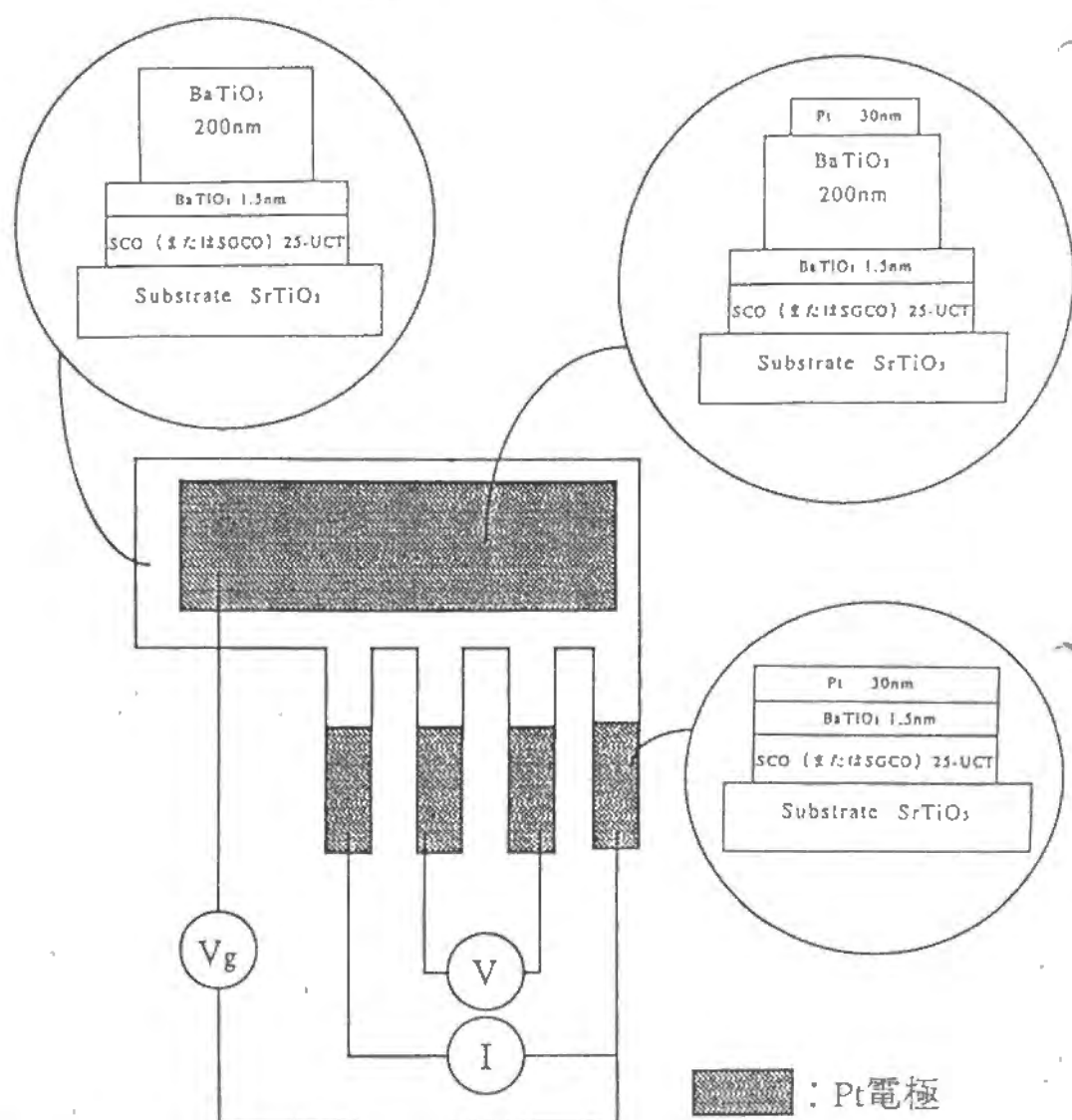


図.D.0-5 無限層構造における電界効果
実験用の試料の構造の模式図

(a)積層構造

(b)平面構造 (マスクパターン)

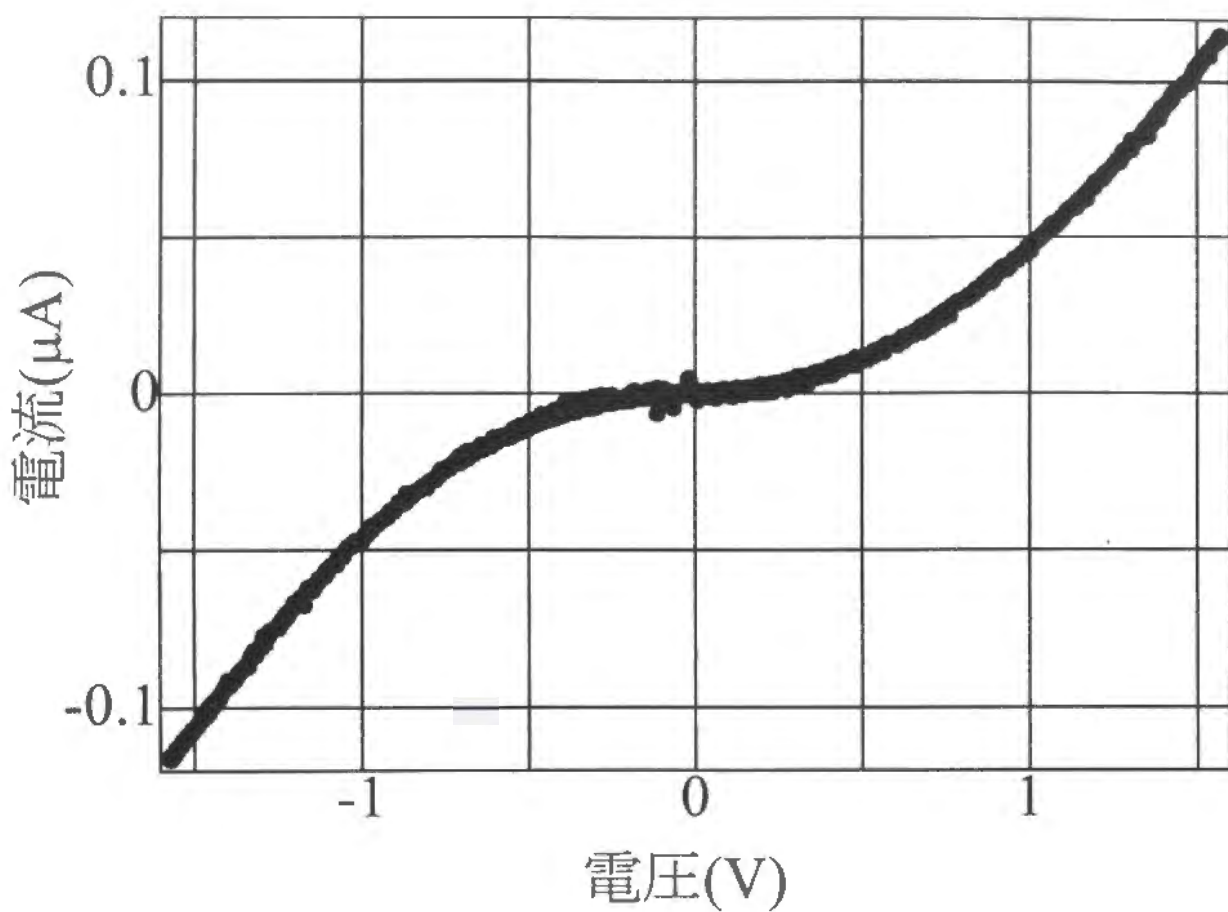


図.D.0-6 誘電体の電流電圧特性

測定温度は77K

D.1 SrCuO_2 (試料 22)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に無限層構造薄膜 $\text{SrCuO}_2(\text{SCO})$ が 25 層膜が積層された試料である。SCO 25 層の厚さは、 86.25\AA である。そして、その上には、保護膜として BaTiO_3 が 15\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 BaTiO_3 が 2000\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 300\AA 蒸着されている。蒸着は 670°C で行い、酸素の吹き付け方向は、図.D.0-5 の平面図の右側からであった。誘電体の蒸着が終わった後、温度を下げるときの酸素圧は、 100Torr である。そのため、酸素でのアニーリングが行われ、この系には Sr の欠陥があるので、酸素の数が増えたときに、ホールドーピングが行われていると予想される。マスクには、3 章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。

4 端子測定用の足の抵抗は、室温ではすべて $100\text{k}\Omega$ 程度、 77K では右端の 1 本を除いて $500\text{k}\Omega$ 程度であったが、右端の 1 本は、 $1\text{M}\Omega$ と非常に高抵抗であった。これは、酸素吹き付け管に近い方の足である。足の抵抗に高いものがあるため、 50K 以下の低温では抵抗は測定出来なかった。

抵抗の測定は 5nA でおこなったが、抵抗の温度変化を図.D.1-1 に示す。抵抗が高いため、測定電流はかなり小さくしている。この試料では、抵抗は温度が下がるとともに増大していき、超電導の兆候は見えなかった。

さて、抵抗が、電界効果によってどう変わるのかを見せよう。図.D.1-2 にこのグラフを示す。測定温度は、 77K である。抵抗は、正のゲート電圧で増加し、負のゲート電圧で減少している。7 章で述べたように、これを、キャリアー数の変化で考えると、正のゲート電圧というのは、ホールが減るか又はエレクトロンが増加する方向であり、負のゲート電圧というのは、ホールが増えるか又はエレクトロンが減る方向である。ここで、抵抗が減った方向で、キャリアーのドーピングが行われていると考え、負のゲート電圧で、ホールのドーピングが行なわれて抵抗が減り、正のゲート電圧で、ホール数が減少して抵抗が大きくなったと考えられる。つまり、この系は、ホール系だと考えられる。これは、Sr 欠陥があるこの系では、キャリアーは一般にホールと考えられているのでコンシステントである。

次に、この電界効果による抵抗の変化率の温度変化を、図.D.1-3 に示す。このグラフに

おけるキャリアーの変化は、電荷量であらわして、単位面積当たり $0.22\mu\text{C}$ の電荷が変化させられている電場の強さである。付録 B で示したように、 BaTiO_3 の静電容量は温度変化するが、ここでは、電荷量としてプロットしたので、静電容量の温度変化は補正されて、電界効果の温度変化のプロットにおいては電場の強さの温度変化はなく、このグラフは一定の電場の強さにおける抵抗の電界効果の温度変化のグラフである。ここで、電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。今考えている温度範囲での抵抗値は、正常状態の抵抗値に等しいと考えて、この抵抗の電界効果の大きさを求めると、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.27\% \quad (115)$$

となる。

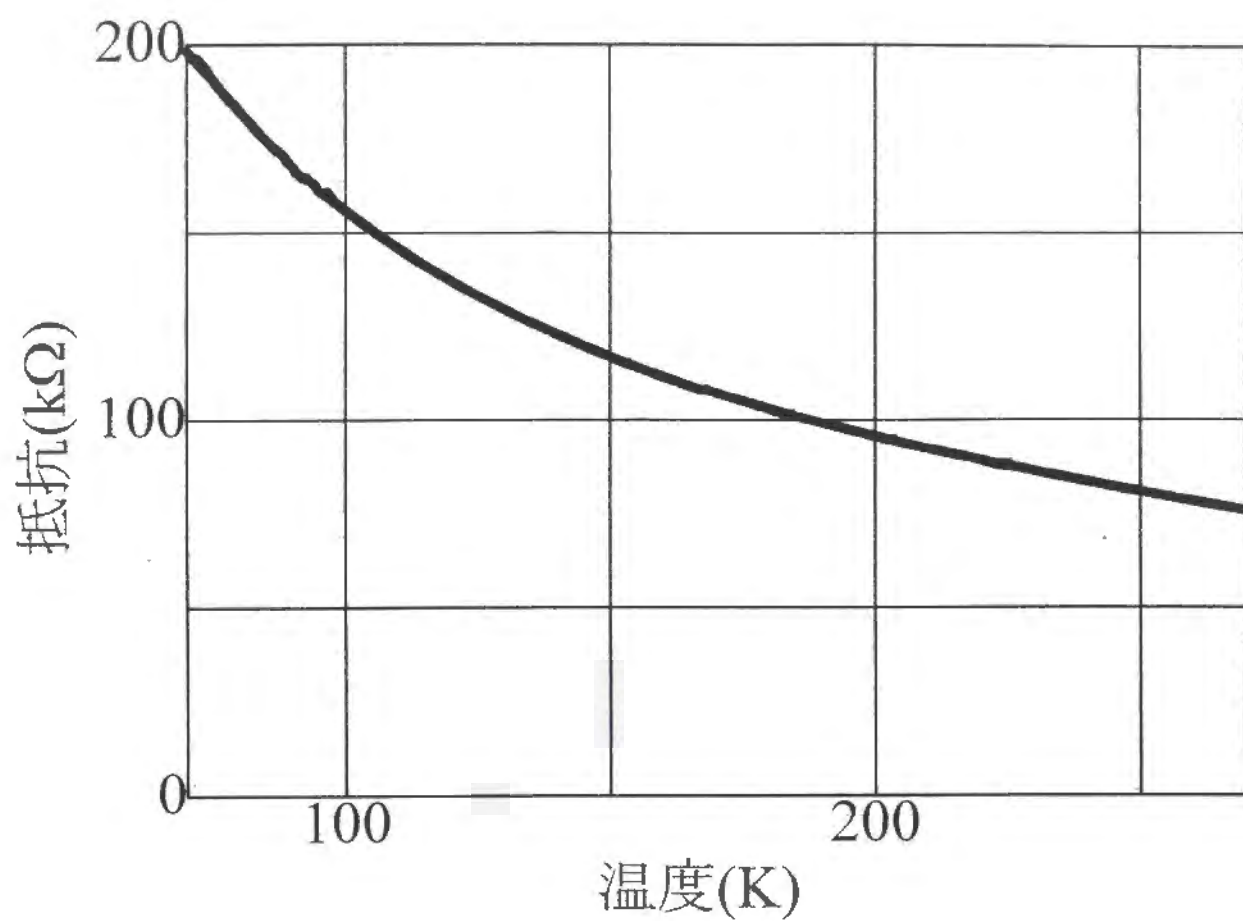


図.D.1-1 SrCuO_2 の抵抗の
温度変化

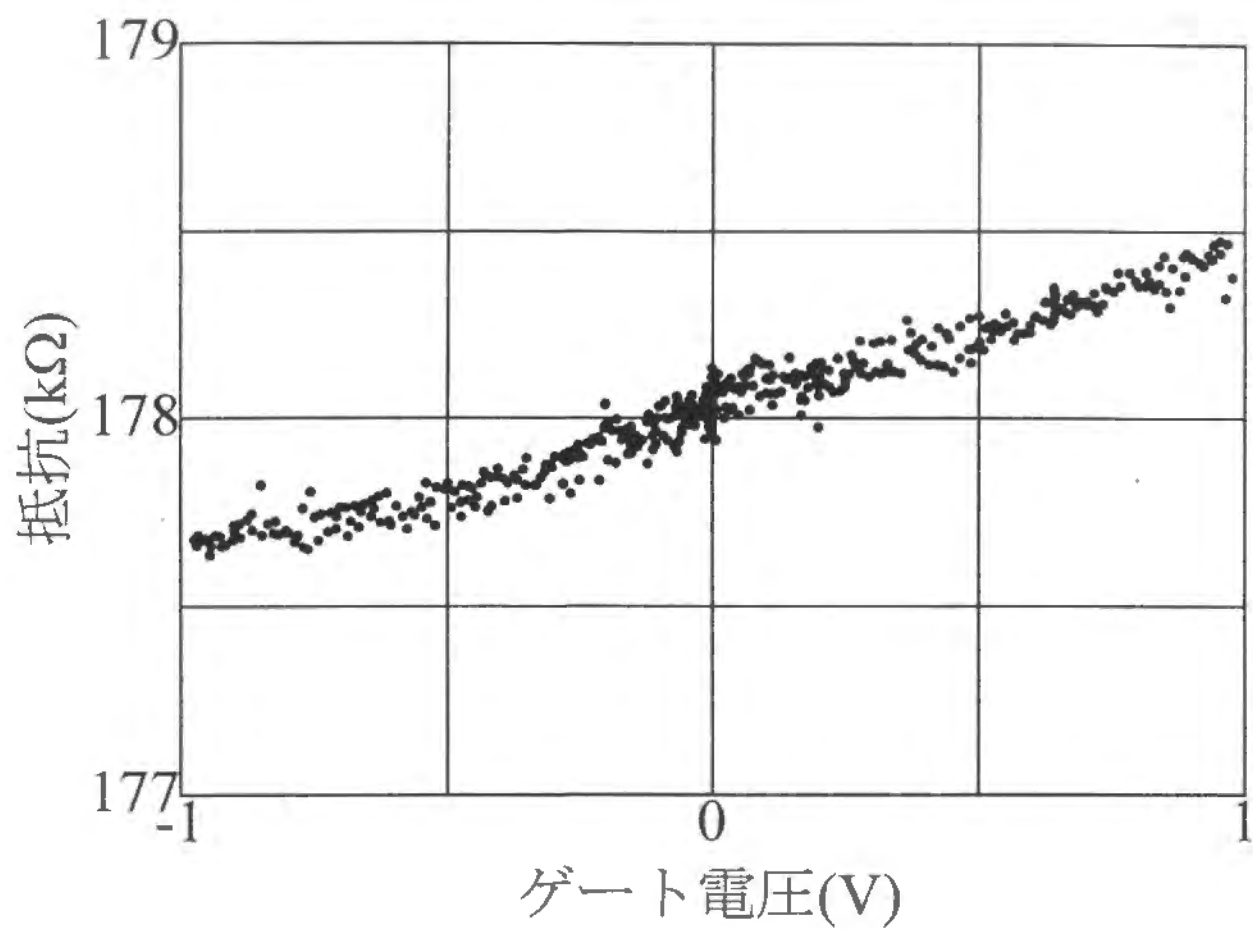


図.D.1-2 SrCuO₂の抵抗の
電界効果

測定温度は、77Kである。

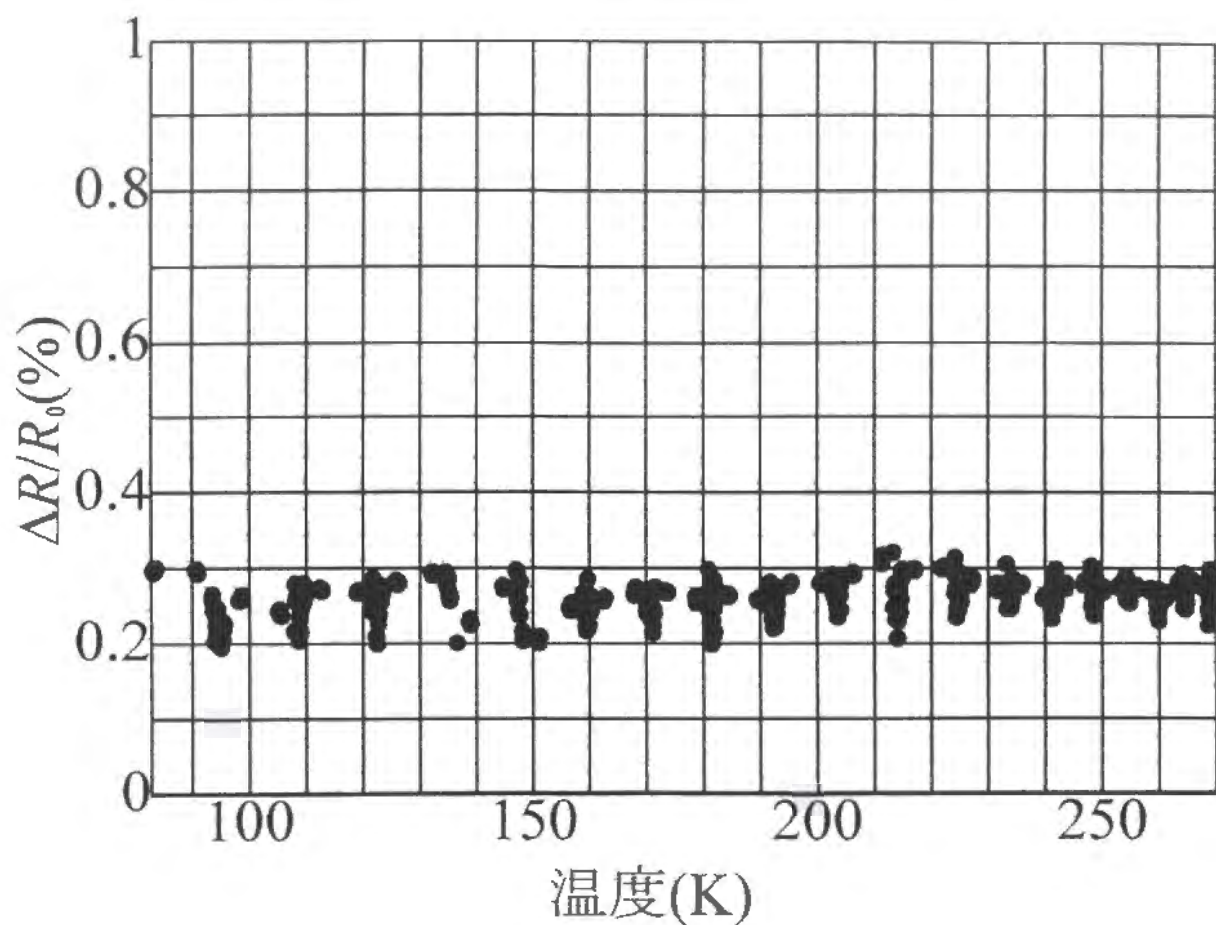


図.D.1-3 $\Delta R/R_0$ の温度変化

誘電体に誘起された電荷は、 $Q=0.22\mu\text{C}/\text{cm}^2$

D.2 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ (酸素豊富試料)(試料 23)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に Gd が 10% ドープされた無限層構造膜 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ (SGCO) が 2.5 層膜が積層された試料である。SGCO 2.5 層の厚さは、 86.25\AA である。そして、その上には、保護膜として BaTiO_3 が 15\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 BaTiO_3 が 2000\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 300\AA 蒸着されている。蒸着は 670°C で行い、酸素の吹き付け方向は、図.D.0-5 の平面図の右側からであった。誘電体の蒸着が終わった後、温度を下げるときの酸素圧は、 100Torr である。そのため、酸素でのアニーリングが行われ、この系には Sr の欠陥があるので、酸素の数が増えたときに、ホールドーピングが行われていると予想される。ここで、酸素を導入したので、この試料は酸素豊富 SGCO と呼ぶ。マスクには、3 章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。

4 端子測定用の足の抵抗は、室温で $1\text{M}\Omega$ 程度であり、温度が下がるにつれて増大した。そのため、低温での測定は出来なかった。

抵抗の測定は 5nA でおこなったが、抵抗の温度変化を図.D.2-1 に示す。抵抗が高いため、測定電流はかなり小さくしている。この試料では、抵抗は温度が下がるとともに増大していき、超電導の兆候は見えなかった。また、抵抗がかなり大きく、低温では抵抗が測定出来ないため、 195K 程度までしか測定していない。

さて、抵抗が、電界効果によってどう変わるのかを見せよう。図.D.2-2 にこのグラフを示す。低温での測定が出来なかったので室温での測定データを示してある。抵抗は、正のゲート電圧で増加し、負のゲート電圧で減少している。しかし、正のゲート電圧では、ある電圧より高いところで、減少に転じている。この、増加から減少に転じる原因はわからない。ここでは、これを考えないことにして、負のゲート電圧と、正のゲート電圧で電圧の小さい範囲とを考えることにする。7 章で述べたように、これを、キャリアー数の変化で考えると、正のゲート電圧というのは、ホールが減るか又はエレクトロンが増加する方向であり、負のゲート電圧というのは、ホールが増えるか又はエレクトロンが減る方向である。ここで、抵抗が減った方向で、キャリアーのドーピングが行われていると考えると、負のゲート電圧で、ホールのドーピングが行われて抵抗が減り、正のゲート電圧で、ホール数が減少して抵抗が大きくなったと考えられる。つまり、この系は、ホール系だと

考えられる。これは、Gdドーピングによりエレクトロンがドーピングされたが、Sr欠陥もあるこの系では、酸素が増えることによりホールもドーピングされて、キャリアがホールになったと考えるとコンシステントである。

次に、この電界効果による抵抗の変化率の温度変化を、図.D.2-3 に示す。このグラフにおける電場の強さは、電荷量であらわして、単位面積当たり $0.22\mu\text{C}$ の電荷が変化させられている強さである。付録 B で示したように、 BaTiO_3 の静電容量は温度変化するが、ここでは、電荷量としてプロットしたので、静電容量の温度変化は補正されて、電界効果の温度変化のプロットにおいては電場の強さの温度変化はなく、このグラフは一定の電場の強さにおける抵抗の電界効果の温度変化のグラフである。ここで、電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。今考えている温度範囲での抵抗は、正常状態の抵抗と考えて、この抵抗の電界効果の大きさは、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = 0.45\% \quad (116)$$

となる。

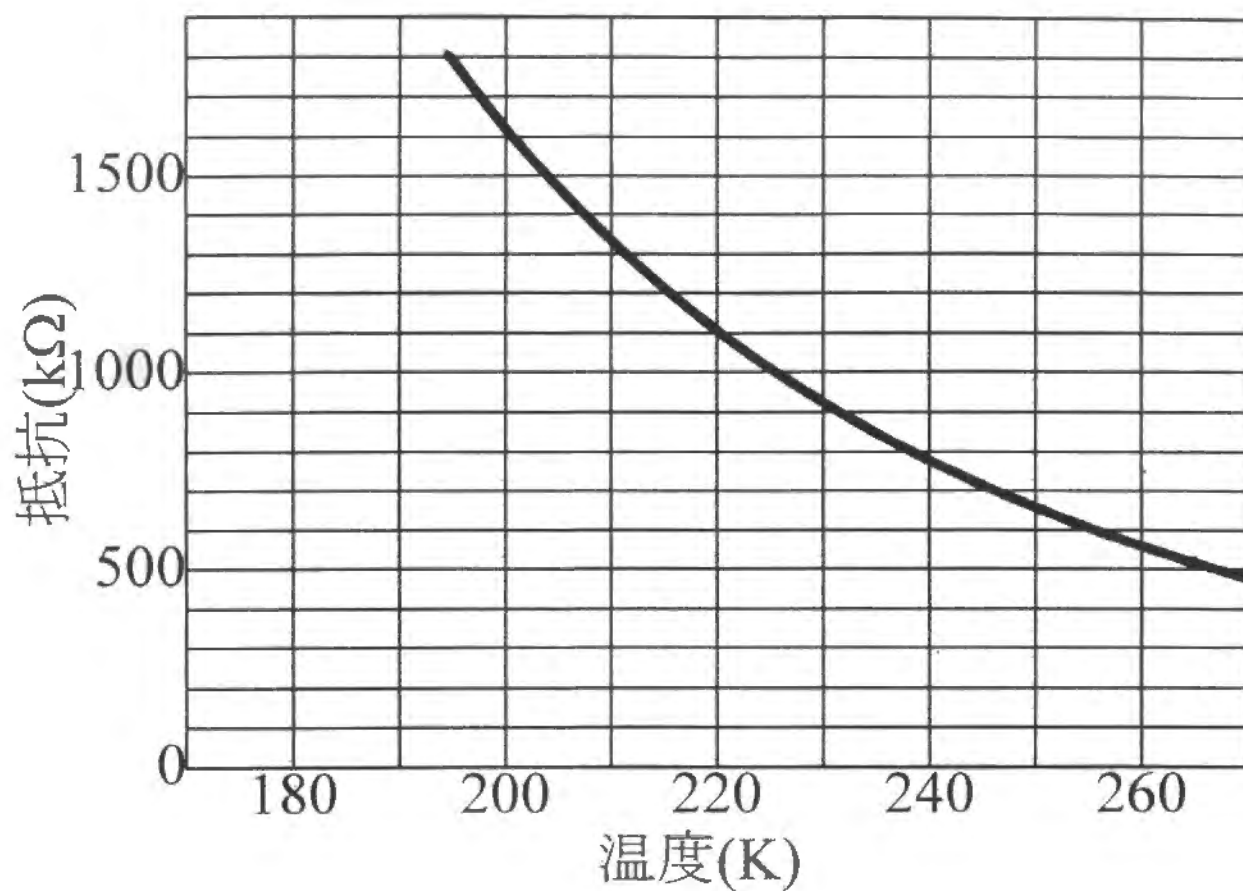


図.D.2-1 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ の抵抗の
温度変化

酸素が豊富な試料である。

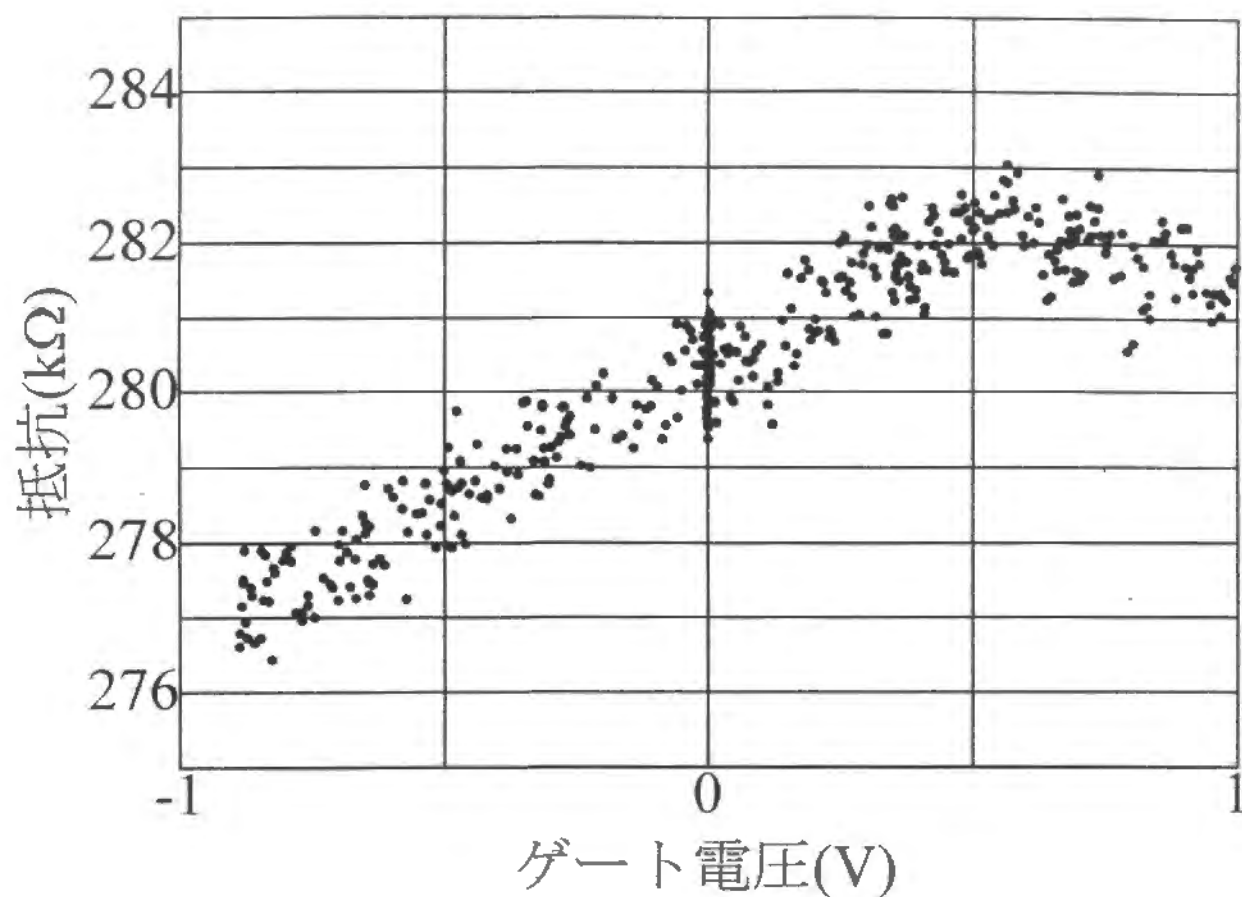


図.D.2-2 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ の抵抗の電界効果

酸素が豊富な試料であり、測定温度は、室温である。

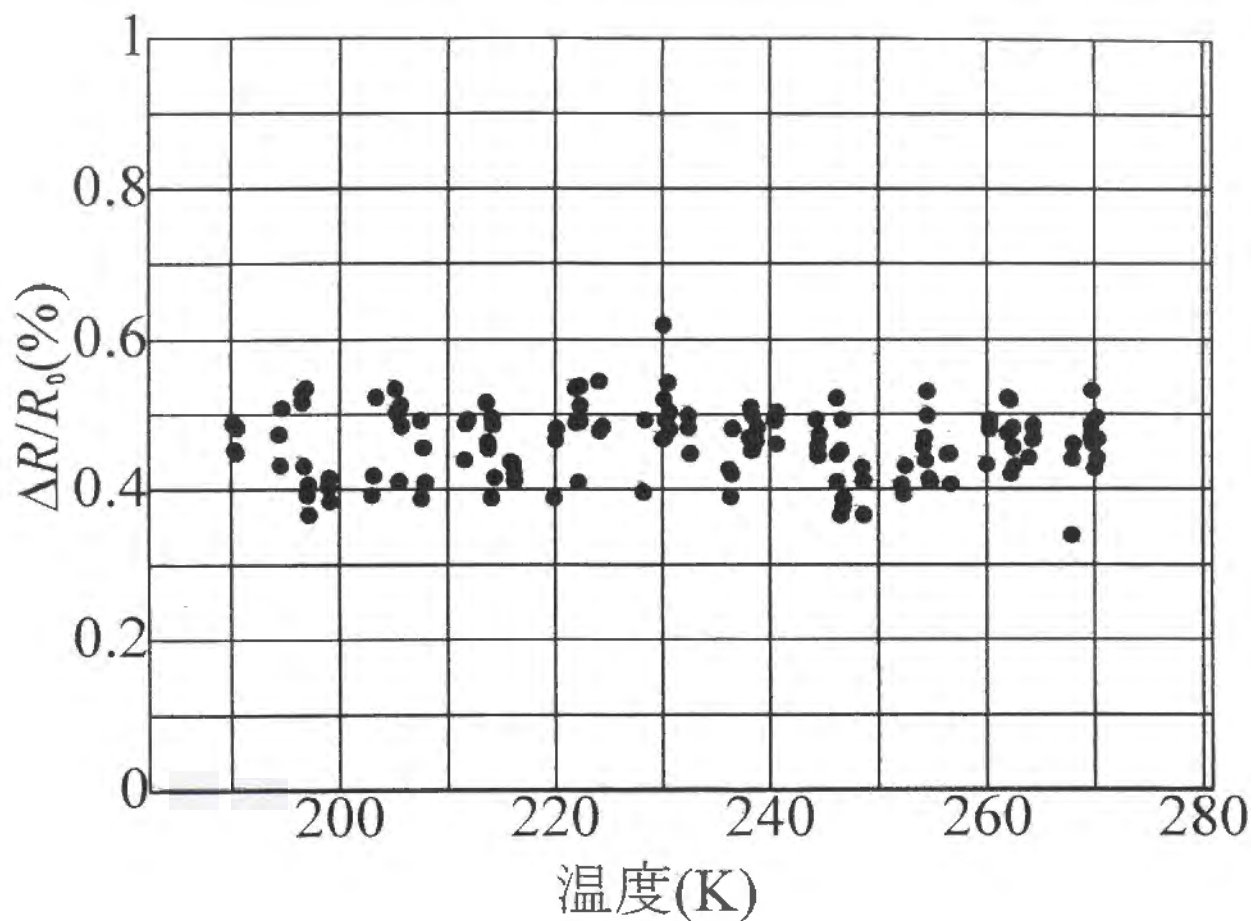


図.D.2-3 $\Delta R/R_0$ の温度変化

誘電体に誘起された電荷は、 $Q=0.22\mu\text{C}/\text{cm}^2$

D.3 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ (試料 24)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に Gd が 10% ドープされた無限層構造膜 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ (SGCO) が 25 層膜が積層された試料である。SGCO 25 層の厚さは、 86.25\AA である。そして、その上には、保護膜として BaTiO_3 が 15\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 BaTiO_3 が 2000\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 300\AA 蒸着されている。蒸着は 670°C で行い、酸素の吹き付け方向は、図.D.0-5 の平面図の右側からであった。誘電体の蒸着が終わった後、温度を下げるときの酸素圧は、 10^{-2}Torr である。そのため、酸素でのアニーリングが行われないため、この系には Sr の欠陥があるので、酸素の数が増えたときに、ホールドープが可能だが行なわれていない。もちろん、Gd はエレクトロン・ドーピングの目的で導入している。マスクには、3 章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。

4 端子測定用の足の抵抗は、室温で $50\text{k}\Omega$ 程度であり、温度が下がるにつれて増大し、 77K で $200\text{k}\Omega$ 程度であった。

抵抗の測定は 5nA でおこなったが、抵抗の温度変化を図.D.3-1 に示す。抵抗が高いため、測定電流はかなり小さくしている。この試料では、抵抗は温度が下がるとともに増大していき、超電導の兆候は見えなかった。

さて、抵抗が、電界効果によってどう変わるのかを見せよう。図.D.3-2 にこのグラフを示す。温度は 77K でのデータを示してある。抵抗は、正のゲート電圧で減少し、負のゲート電圧で増加している。しかし、正のゲート電圧では、ある電圧より高いところで、増加に転じている。この、減少から増加に転じる原因はわからない。ここでは、これを考えないことにして、負のゲート電圧と、正のゲート電圧での電圧の小さい範囲とを考えることにする。7 章で述べたように、これを、キャリアー数の変化で考えると、正のゲート電圧というのは、ホールが減るか又はエレクトロンが増加する方向であり、負のゲート電圧というのは、ホールが増えるか又はエレクトロンが減る方向である。ここで、抵抗が減った方向で、キャリアーのドーピングが行われていると考えたと、正のゲート電圧で、エレクトロンのドーピングが行なわれて抵抗が減り、正のゲート電圧で、エレクトロン数が減少して抵抗が大きくなったと考えられる。つまり、この系は、エレクトロン系だと考えられる。これは、Gd ドープによりエレクトロンがドープされて電気伝導に寄与していると考え

られるが、この考えとコンシステントである。

次に、この電界効果による抵抗の変化率の温度変化を、図.D.3-3 に示す。このグラフにおける電場の強さは、電荷量であらわして、単位面積当たり $0.22\mu\text{C}$ の電荷が変化させられている大きさである。付録 B で示したように、 BaTiO_3 の静電容量は温度変化するが、ここでは、電荷量としてプロットしたので、静電容量の温度変化は補正されて、電界効果の温度変化のプロットにおいては電場の強さの温度変化はなく、このグラフは一定の電場の強さにおける抵抗の電界効果の温度変化のグラフである。ここで、電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。今考えている温度範囲での抵抗は、正常状態の抵抗と考えて、この抵抗の電界効果の大きさは、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = -0.57\% \quad (117)$$

となる。ここで、マイナスを付けたのは、6 章 1 節で符号について述べたが、この論文で主として述べた抵抗の変化のゲート電圧依存性と変化の向きが逆であるからである。

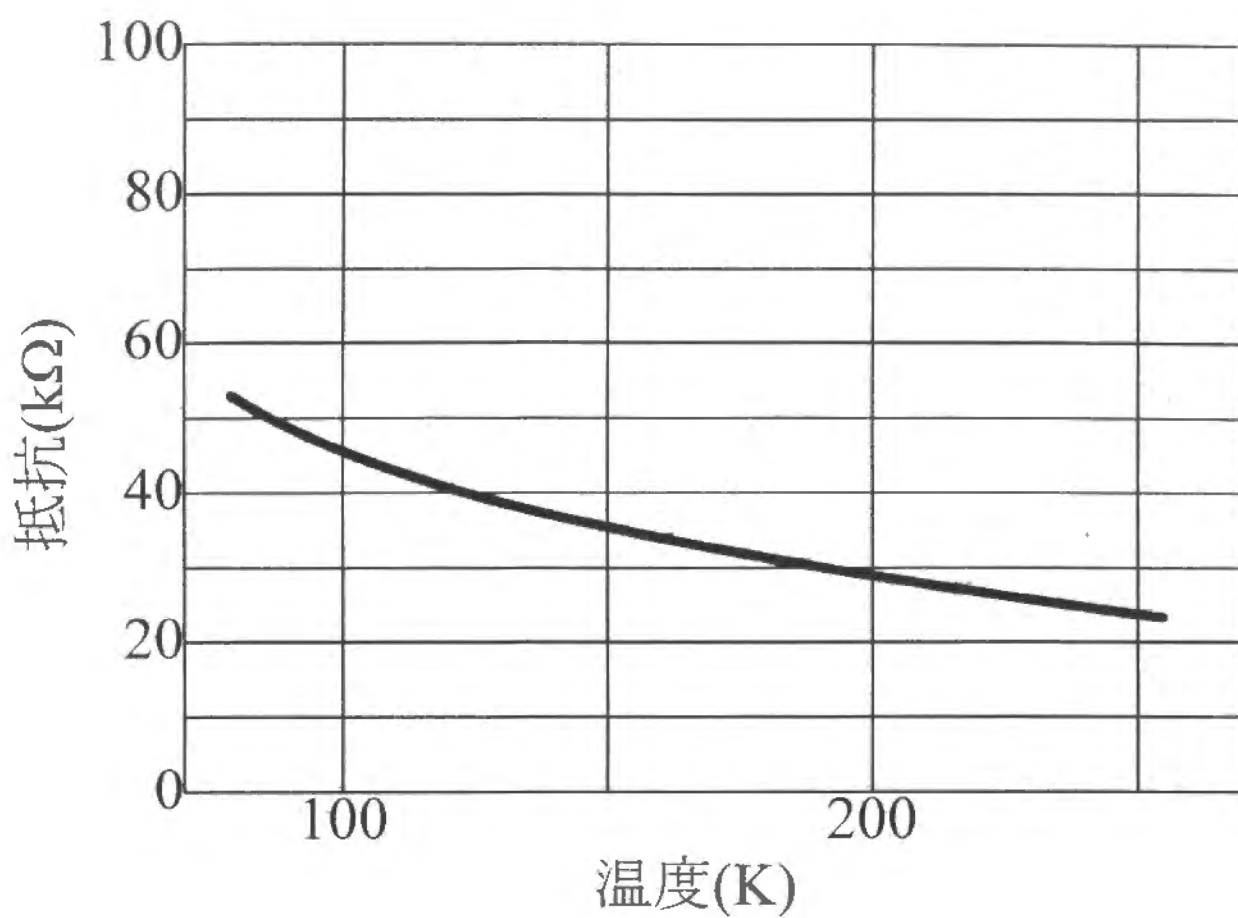


図.D.3-1 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ の抵抗の
温度変化

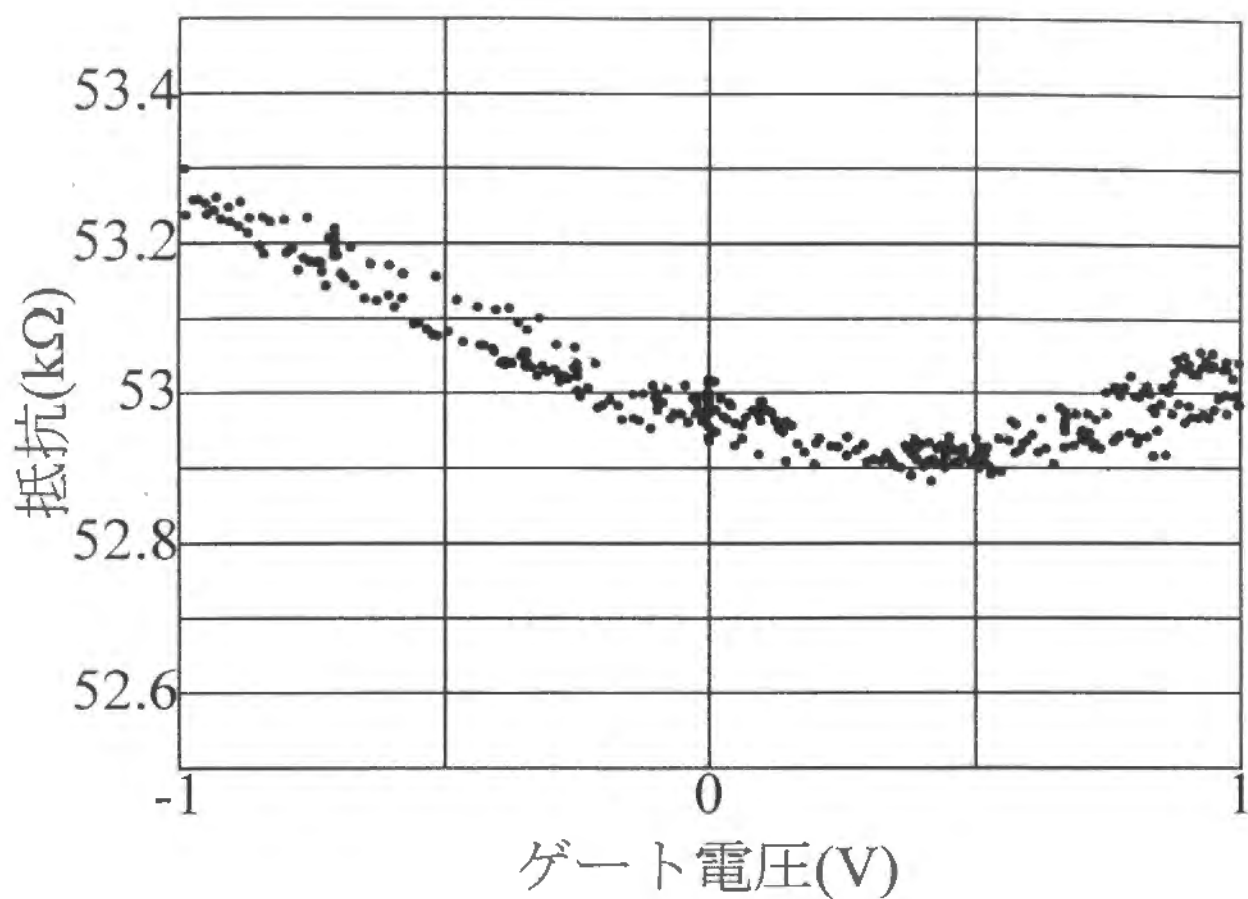


図.D.3-2 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ の抵抗の
電界効果

測定温度は、77Kである。

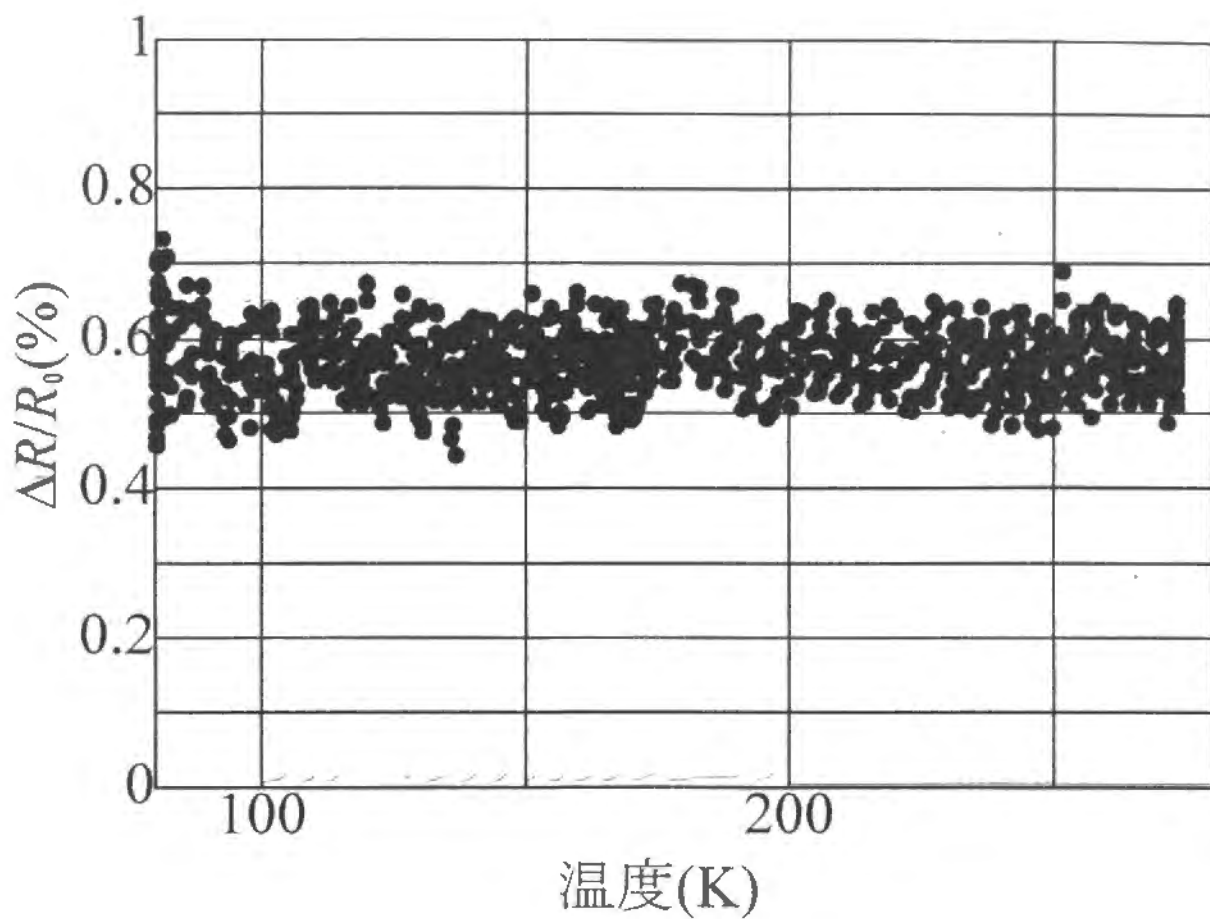


図.D.3-3 $\Delta R/R_0$ の温度変化

誘電体に誘起された電荷は、 $Q=0.22\mu\text{C}/\text{cm}^2$

D.4 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ (試料 25)

この試料は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に Gd が 10% ドープされた無限層構造膜 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ (SGCO) が 25 層膜が積層された試料である。SGCO 25 層の厚さは、 86.25\AA である。そして、その上には、保護膜として BaTiO_3 が 15\AA 蒸着されていて、誘電体としては、 BaTiO_3 が 2000\AA 積まれている。また、電極は白金電極が 300\AA 蒸着されている。蒸着は 670°C で行い、酸素の吹き付け方向は、図.D.0-5 の平面図の右側からであった。誘電体の蒸着が終わった後、温度を下げるときの酸素圧は、 10^{-2}Torr である。そのため、酸素でのアニーリングが行われなため、この系には Sr の欠陥があるので、酸素の数が増えたときに、ホールドーピングが可能だが行なわれていない。マスクには、3 章で述べた大きいパターンのマスクを使っている。

4 端子測定用の足の抵抗は、室温で $15\text{k}\Omega$ 程度であり、温度が下がるにつれて増大し、 77K で $100\text{k}\Omega$ 程度であった。

抵抗の測定は 5nA でおこなったが、抵抗の温度変化を図.D.4-1 に示す。抵抗が高いため、測定電流はかなり小さくしている。この試料では、抵抗は温度が下がるとともに増大していき、超電導の兆候は見えなかった。

さて、抵抗が、電界効果によってどう変わるのかを見せよう。図.D.4-2 にこのグラフを示す。温度は 77K でのデータを示してある。抵抗は、正のゲート電圧で減少し、負のゲート電圧で増加している。しかし、正のゲート電圧では、ある電圧より高いところで、増加に転じている。また、ゲート電圧依存性は、ヒステリシスを持っていて、電圧を変化させる方向によって、異なった抵抗の変化を見せている。無限層薄膜においては、抵抗が大きいせいで測定器系などにある静電容量のために、CR タイムコンスタントが大きくなり、一般に測定の反応は遅い。そのため、ゲート電圧を変えて測定するときは、ゲート電圧を変えた後十分時間を待ってから抵抗を測定した。そのため、このヒステリシスは、CR タイムコンスタントのためではなく、電界効果用無限層薄膜の物性に固有の性質である。その原因は何かというと、 BaTiO_3 は、強誘電体であるので、電界下でヒステリシスを持つことが知られていて [66]、ゲート電圧に対する誘電体にたまる電荷の量の変化にヒステリシスがあるからである。図.D.4-3 に、誘電体にたまった電荷量のゲート電圧依存性を示す。こ

の電荷量は、エレクトロ・メーターで測った。ゲート電圧の減少していくときの電荷量は、一度、電圧を上げた後に電圧を下げて、目的のゲート電圧で電荷量を測るということを、測定点の回数だけ繰り返した。というのは、一度ディスプレイ・チャージしてしまうと、そこで、ゲート電圧はゼロと考えられ、次の測定のためのチャージアップもまた、ゲート電圧の減少過程でなければいけないからである。このグラフをみればわかるように、誘電体にたまる電荷量は、ゲート電圧の変化方向に依存している。特に正のゲート電圧でよく見えるが、ここでは、同じゲート電圧で見ると、ゲート電圧が減少していくときの電荷量は、ゲート電圧が増加するときの電荷量より大きいのである。そこで、電界効果を、誘電体にたまった電荷量でプロットしてみよう。これを、図.D.4-4 にしめす。ここでは、電荷量は、単位面積当たりの量であらわした。このグラフでは、ヒステリシスは小さくなっている。また、減少から増加に転じる点も、電場の強さを電荷量であらわすと同じところになる。このことから、電界効果を電荷量で解析するのは妥当であると考えられる。

ところが、抵抗の電界効果が減少から増加に転じる原因はわからない。ここでは、これを考えないことにして、負のゲート電圧と、正のゲート電圧での電圧の小さい範囲とを考えることにする。電界効果は電荷量で考えるのが適当であることがわかったわけであるので、7章で述べたように、これを、キャリアー数の変化で考える。正のゲート電圧というのは、ホールが減るか又はエレクトロンが増加する方向であり、負のゲート電圧というのは、ホールが増えるか又はエレクトロンが減る方向である。ここで、抵抗が減った方向で、キャリアーのドーピングが行われていると考ええると、正のゲート電圧で、エレクトロンのドーピングが行なわれてキャリアー数が増加するため抵抗が減り、正のゲート電圧で、エレクトロン数が減少してキャリアー数が減るため抵抗が大きくなったと考えられる。つまり、この系は、エレクトロン系だと考えられる。これは、Gd ドープによりエレクトロンがドープされて電気伝導に寄与している、と考えられるが、この考えとコンシステントである。

次に、この電界効果による抵抗の変化率の温度変化を、図.D.4-5 に示す。このグラフにおける電場の強さは、電荷量であらわして、単位面積当たり $0.22\mu\text{C}$ の電荷が変化させられている大きさである。付録 B で示したように、 BaTiO_3 の静電容量は温度変化するが、こ

ここでは、電荷量としてプロットしたので、静電容量の温度変化は補正されて、電界効果の温度変化のプロットにおいては電場の強さの温度変化はなく、このグラフは一定の電場の強さにおける抵抗の電界効果の温度変化のグラフである。ここで、電界効果は、ゲート電圧がかかっていないときの値で規格化されている。今考えている温度範囲での抵抗は、正常状態の抵抗と考えて、この抵抗の電界効果の大きさは、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = -6.89\% \quad (118)$$

となる。ここで、マイナスを付けたのは、この論文で主として述べた抵抗の変化のゲート電圧依存性と変化の向きが逆であるからである。

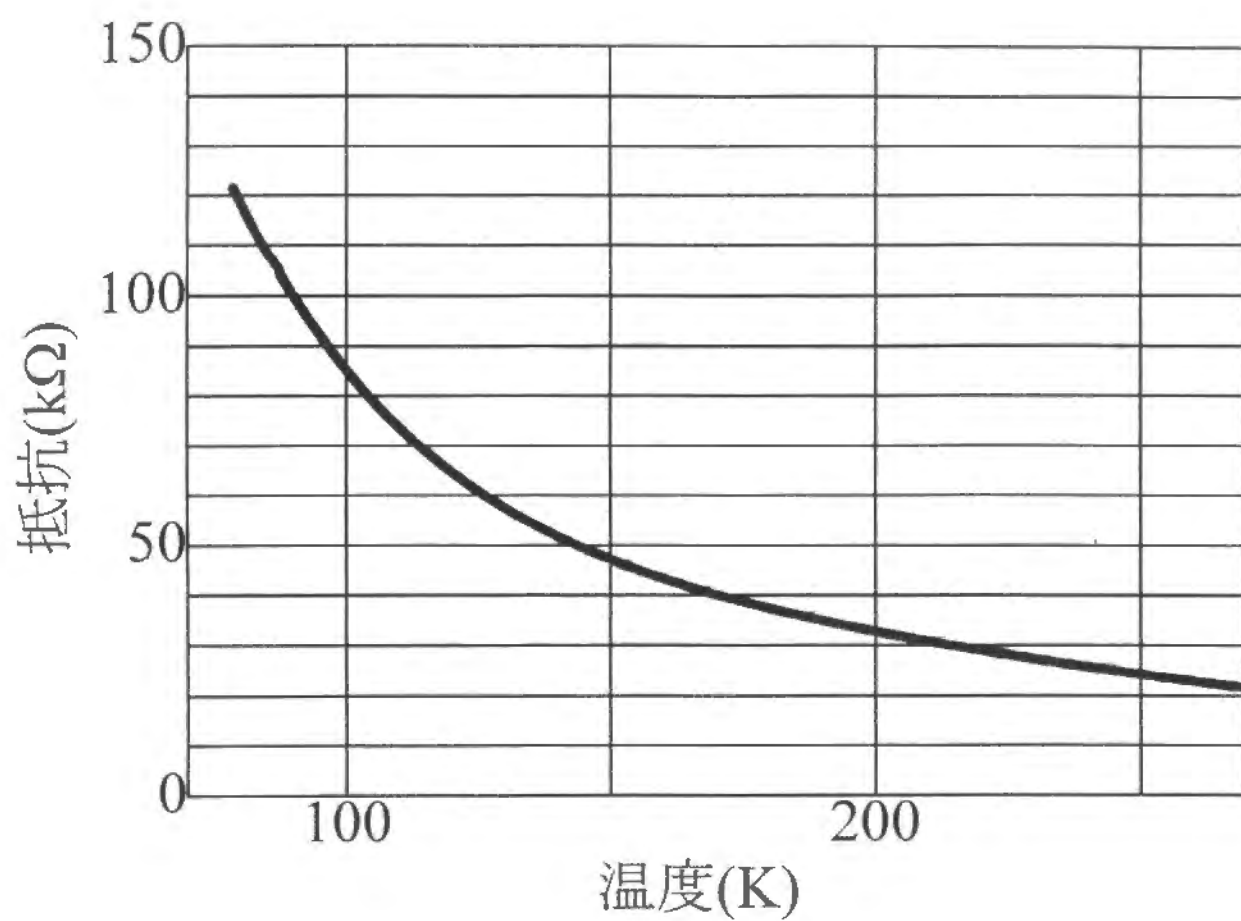


図.D.4-1 $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CuO}_2$ の抵抗の
温度変化

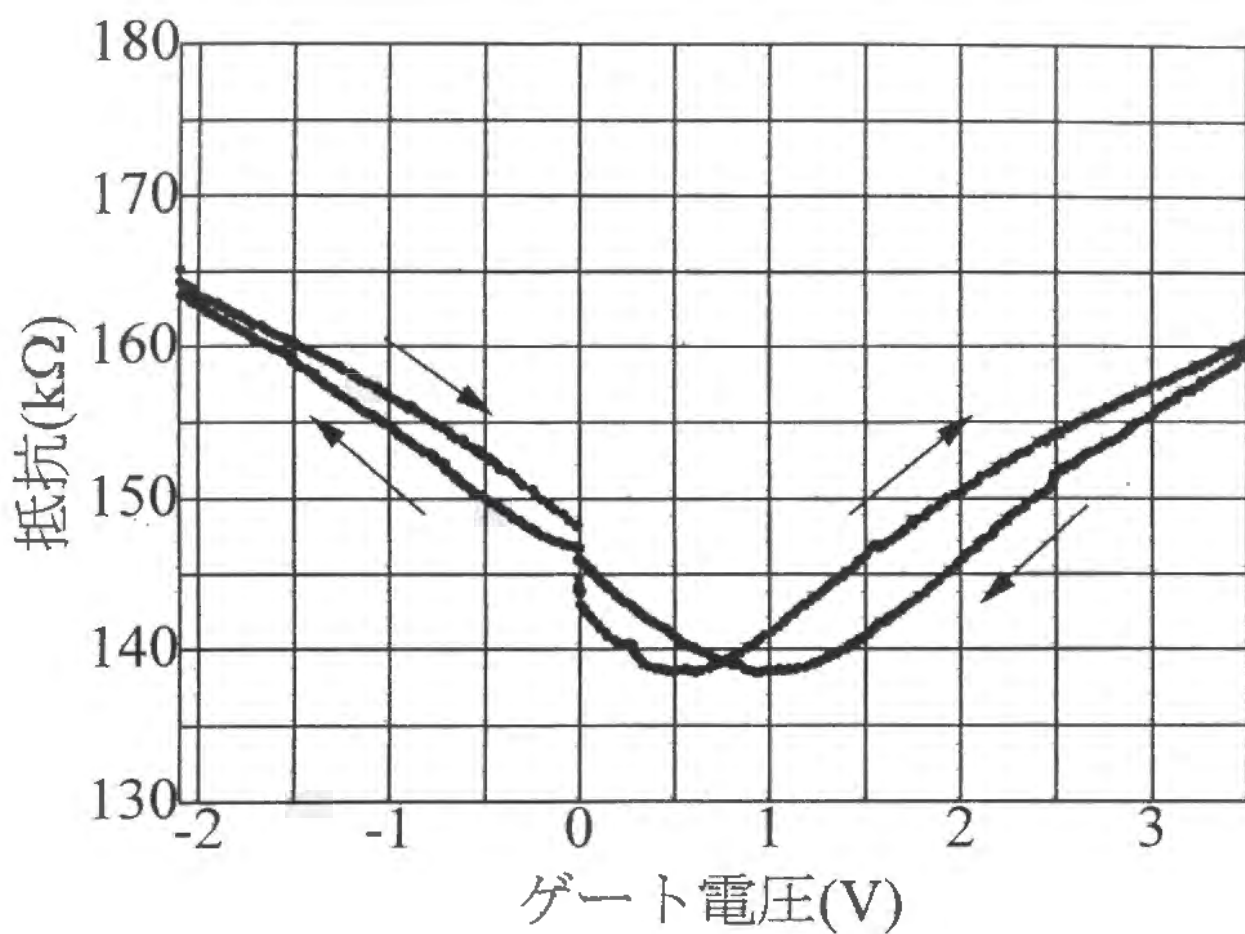


図.D.4-2 $Sr_{0.9}Gd_{0.1}CuO_2$ の抵抗の電界効果

測定温度は、77Kである。

矢印は、ゲート電圧を変化させた方向である。

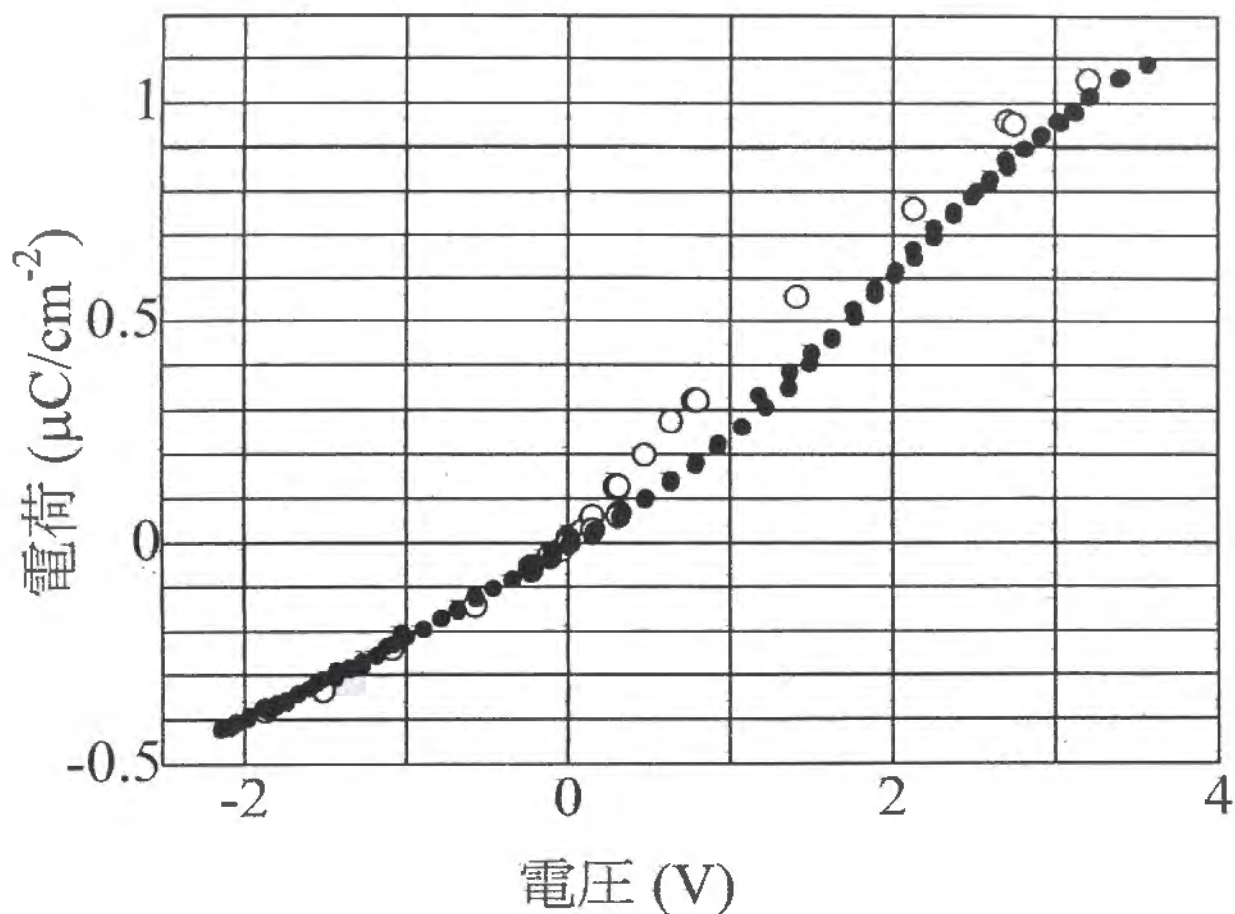


図.D.4-3 誘電体にたまる電荷量のゲート電圧依存性

測定温度は、77K

白丸はゲート電圧を下げるときであり、黒丸はゲート電圧を上げるときである。

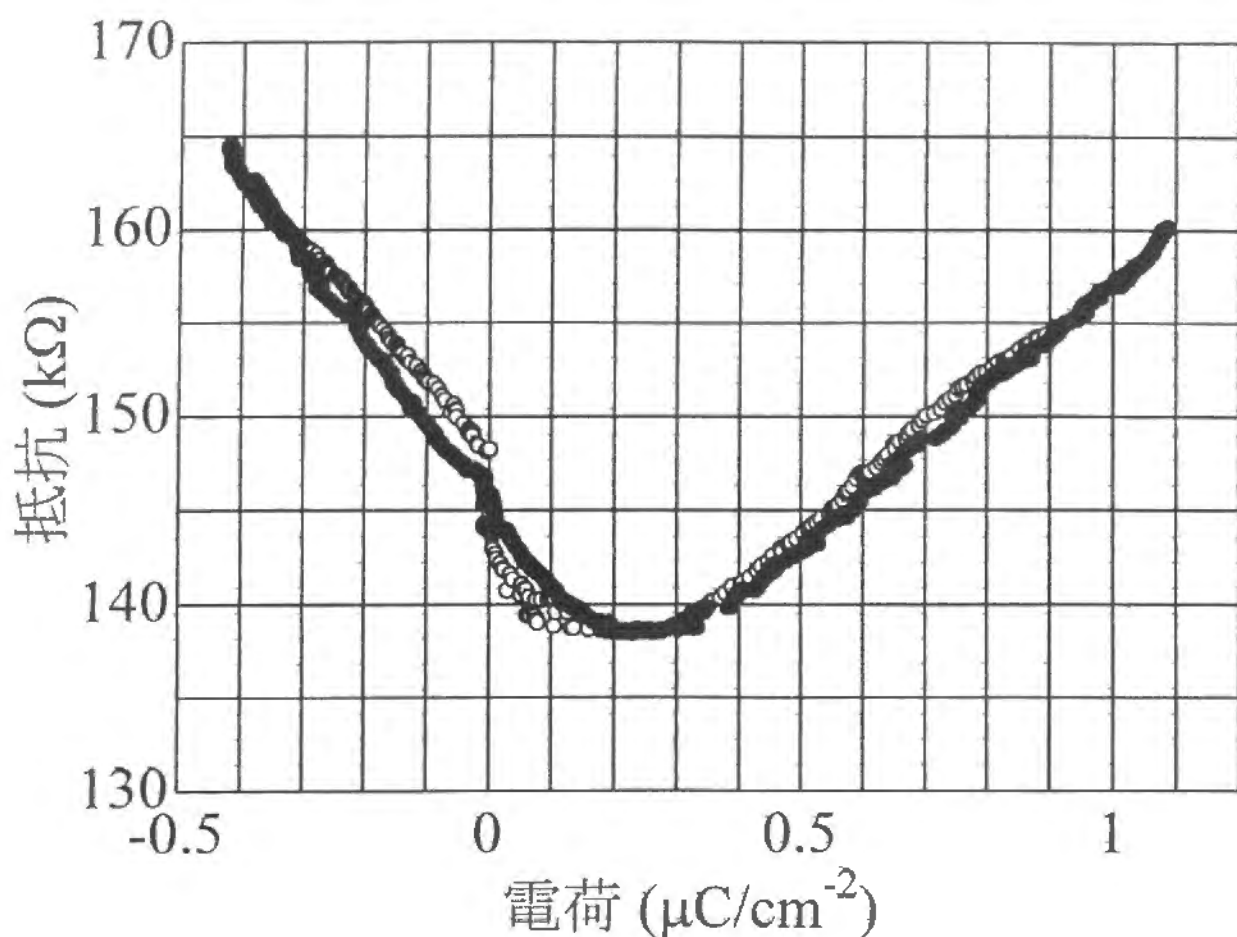


図.D.4-4 抵抗の電界効果

測定温度は、77Kであり、
ここで、横軸は、誘電体に誘起
された電荷量でプロットした。

白丸はゲート電圧を下げるときで
あり、黒丸はゲート電圧を上げる
ときである。

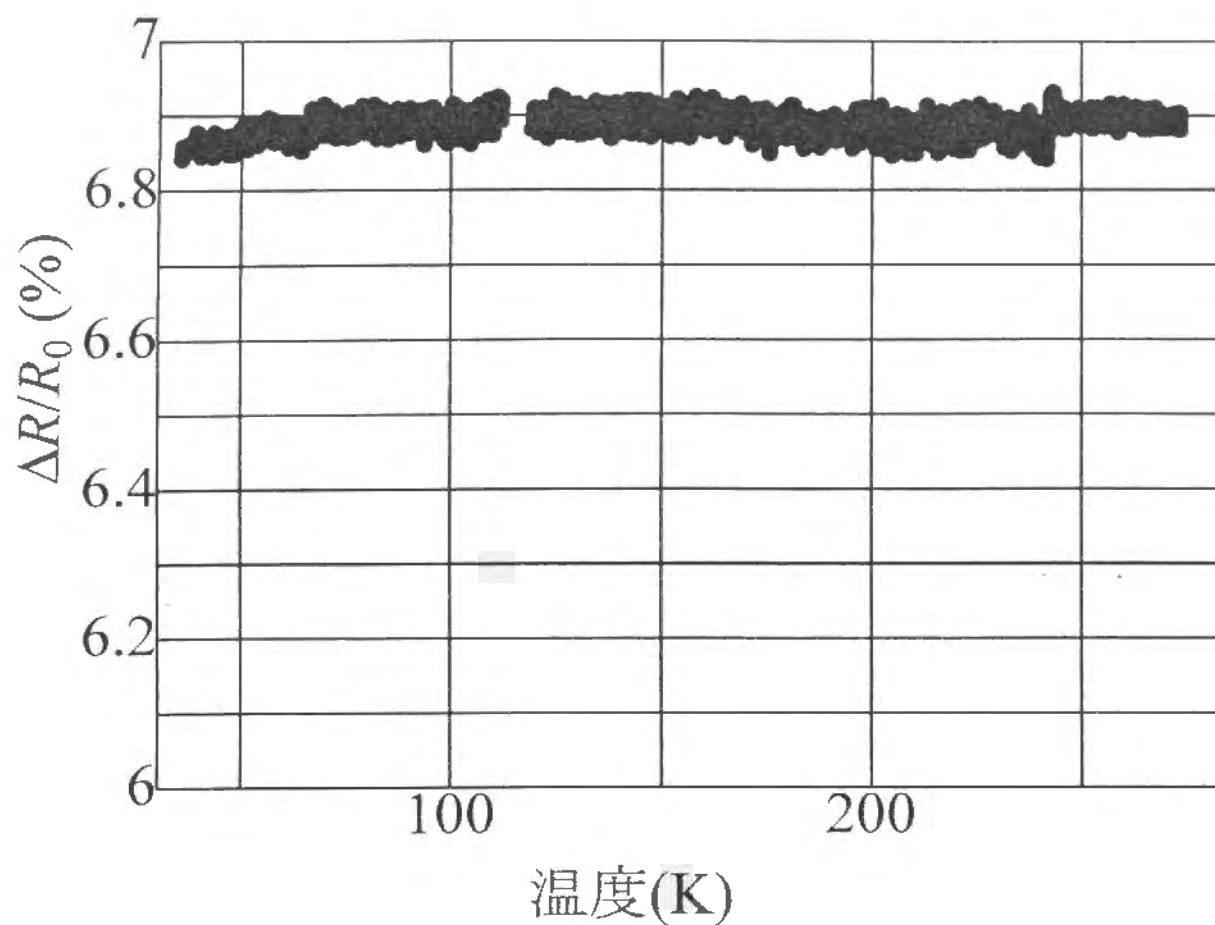


図.D.4-5 $\Delta R/R_0$ の温度変化

誘電体に誘起された電荷は、 $Q=0.22\mu\text{C}/\text{cm}^2$

D.5 無限層構造膜での電界効果

ここまでで述べた抵抗の電界効果を、7章で述べた正常状態の抵抗の電界効果とキャリアー変化の式(85)が成り立つと考えて、ここで未知数のキャリアー数を求めてみよう。無限層膜は低キャリアーと考えられているので、遮蔽距離は、短すぎることはないであろう。ある程度の距離まで電場が到達出来れば、7章の平行接続抵抗モデルで解釈出来るからである。 d を薄膜の厚さとして、

$$\frac{\Delta R_n}{R_{n0}} = \frac{Q_s}{nde} \quad (119)$$

となる。ここで、 Q_s は誘電体にたまった電荷の単位面積当たりの量である。また、 n は系のキャリアー密度であり、 e は単位電荷である。だから、キャリアー密度は、

$$n = \frac{Q_s}{de(\Delta R_n/R_{n0})} \quad (120)$$

となる。この式を使って、各節の結果から、キャリアー密度は次のように求まる。

$$n = 5.9 \times 10^{20} \text{ (/cm}^3\text{)} \quad (1 \text{ 節の SCO}) \quad (121)$$

$$n = 3.5 \times 10^{20} \text{ (/cm}^3\text{)} \quad (2 \text{ 節の酸素豊富 SGCO}) \quad (122)$$

$$n = -2.8 \times 10^{20} \text{ (/cm}^3\text{)} \quad (3 \text{ 節の SGCO}) \quad (123)$$

$$n = -2.3 \times 10^{19} \text{ (/cm}^3\text{)} \quad (4 \text{ 節の SGCO}) \quad (124)$$

と求められる。ここで、負号は、キャリアーが電子であることを示す。また、一般にいわれているように、キャリアー数は小さかった。しかし、抵抗の温度変化が半導体的であるにもかかわらず、この節のように考えると、 n が温度変化しないことになる。これは、もしかしたら、電界効果は、キャリアー数の変化以外の現象を考えないといけないということを示唆しているのかもしれない。抵抗の温度変化は、抵抗の対数と温度の逆数の1/4乗のプロットで直線になり、電気伝導は、3次元のバリアブル・レンジ・ホッピングで起きていることが示唆される。

この章で考えた立場に立つと、Gdドーピングによる電子・ドーピングの効果、酸素アニーリングによるホール・ドーピングの効果を電界効果によって調べることが出来たことになる。

謝辞

まず最初に、物理学における実験的研究とはどういうことかということを教えていただき、不幸にして途中までとなってしまいましたが、実験を指導していただきました、故平井章先生に最大限の感謝の意を示したいと思います。先生がいなければ、この研究もはじまらなかったことでしょう。

水崎隆雄教授には、数々の有益な助言と励ましにより、本研究を支えていただきました。また、鈴木孝夫助手には、超伝導の実験と言うこともあり、細かい研究指針を与えていただき、クライオスタット製作の指導をしていただきました。佐々木豊助手には、いくつも、有益な助言を頂きました。ありがとうございます。そして、電界効果の実験のアイデアを頂きました恒藤敏彦教授に感謝の意を示したいと思います。池田隆介助教授には、理論面で指針を与えていただきました。

化学研究所の坂東尚周教授には、試料作成等で相談にのっていただき、寺島孝仁氏には、直接、試料作成条件の指導をして頂きました。志村健一氏はこの実験を始めた当初から苦楽をともにし、氏の卓越した薄膜作成技術無くしてはこの実験は最初の一步を踏み出せなかったことでしょう。杉内信夫氏、駒井栄治氏には、試料作成を行っていただき、また、X線回折をしていただきました。中澤一幸氏も、試料作成を手伝っていただきました。また、高野幹生教授には無限層膜での電界効果の実験というアイデアいただきました。AFM観察では、TDKの矢野義彦氏にお世話になりました。大内麻記子氏には、激励のことばをいただきました。感謝いたします。

また、人間・環境学研究科の後藤研究室と理学部・物理教室の石黒研究室からは、電圧計を必要な場合には貸していただきました。理学部・物理教室の宮地研究室からは、CRメーターを貸していただきました。後藤研究室の後藤喬雄教授、藤原直樹氏（現東大物性研助手）、石黒研究室の石黒武彦教授、伊東裕助手、宮地研究室の宮地英紀助教授に感謝いたします。また、エレクトロメーターを貸して頂くときには、アドバンテストの岡村憲悟氏とトーア・エレクトロンの梅村庄栄氏にお世話になりました。

春日功氏、多中勝美氏を始めとする工場技官の皆様には、工作でわからないことがあるごとに、丁寧に教えていただきました。尾形芳則氏には、回路室を管理していただき円滑

な実験を支えていただきました。西下博紹氏、大塚晃弘氏、春日井昇氏の極低温研究室の方々には、ヘリウムの安定供給をしていただき、ありがとうございました。

低温研究室の院生方には、実験に立ち向かう元気を与えていただきました。特に松下琢氏には、いろいろと細かく相談にのっていただきました。大久保亮一氏、中井斉氏には、実験室が共通ということもあり、いろいろと便宜をはかっていただきました。また、志賀仁氏には、人手が足りないときにはいつも手を貸していただきました。ポス・ドクとして本研究室に来ていた H.H.Hensley 博士と J.S.Korhonen 博士には、論文の英語を見てもらったこともありました。さらに、新井敏一氏、野村竜司氏、堀田尚二氏、伊高健治氏（石黒研）、福田昭氏、山根満氏、内田昭嘉氏、西谷和人氏等の院生の方々にも、何かにつけ、助けていただきました。

数多くの方のおかげで、この研究は成立しています。ありがとうございました。

参考文献

- [1] H.Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. **120b**, **122b**, **124c** (1911).
- [2] J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer, Phys.Rev. **108** (1957) 1175.
- [3] J.G.Bednorz and K.A.Müller, Z.Phys. **B64** (1986) 189.
- [4] M.K.Wu, J.P.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, Phys.Rev.Lett. **58** (1987) 908.
- [5] H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, Jpn.J.Apl.Phys. **27** (1988) L209.
- [6] S.S.Parkin, V.Y.Lee, E.M.Engler, A.I.Nazzal, T.C.Huang, G.Gorman, R.Savoy and R.Beyers, Phys.Rev.Lett. **60** (1988) 2539.
- [7] L.Gao, Y.Y.Xue, F.Chen, Q.Xiong, R.L.Meng, D.Ramirez, C.W.Chu, J.H.Eggert and H.K.Mao, Phys.Rev. **B50** (1994) 4260.
- [8] 前川禎通, 家泰弘, 十倉好紀, 編集, "固体物理" **25** (1990) No.10.
- [9] R.E.Glover and M.D.Sherrill, Phys.Rev.Lett. **5** (1960) 248.
- [10] H.L.Stadler, Phys.Rev.Lett. **14** (1965) 979.
- [11] A.T.Fiory, A.F.Hebard, R.H.Eick, P.M.Mankiewich, R.E.Howard and M.L.O'Malley, Phys.Rev.Lett. **65** (1990) 3441.
- [12] X.X.Xi, Q.Li, C.Doughty, C.Kwon, S.Bhattacharya, A.T.Findikoglu and T.Venkatesan, Appl.Phys.Lett. **59** (1991) 3470.
- [13] X.X.Xi, C.Doughty, A.Walkenhorst, C.Kwon, Q.Li and T.Venkatesan, Phys.Rev.Lett. **68** (1992) 1240.
- [14] A.Walkenhorst, C.Doughty, X.X.Xi, Qi Li, C.J.Lobb, S.N.Mao and T.Venkatesan, Phys.Rev.Lett. **69** (1992) 2709.

- [15] J.Mannhart, D.G.Schlom, J.G.Bednorz and K.A.Müller, Phys. Rev.Lett. **67** (1991) 2099.
- [16] T.Kawahara, T.Suzuki, K.Shimura, T.Terashima and Y.Bando, Physica C **235-240** (1994) 3363.
- [17] J.Mannhart, J.Strobel, J.G.Bednorz, Ch.Gerber, Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 630.
- [18] N.Chandrasekhar, O.T.Valls and A.M.Goldman, Phys.Rev. **B49** (1994) 6220.
- [19] A.A.Aligia and J.Garcés, Phys.Rev. **B49** (1994) 524.
- [20] W.Kula and R. Sobolewski, Phys. Rev. **B49** (1994) 6428.
- [21] T.Frey, J.Mannhart, J.G.Bednorz and E.J.Williams, Phys.Rev. **B51** (1995) 3257.
- [22] C.H.Ahn, J.-M.Triscone, N.Archibald, M.Decroux, R.H.Hammond, T.H.Geballe, Ø.Fischer, M.R.Beasley, Science **269** (1995) 373.
- [23] T.Terashima, K.Shimura, Y.Bando, Y.Matsuda, A.Fujiyama and S.Komiyama, Phys.Rev.Lett. **67** (1991) 1362.
- [24] J.J.Harris *et al.*, Surf.Sci Lett. **103** (1981) L90.
- [25] T.Kaneko, M.Imafuku, C.Kokubo, R.Yamamoto and M.Doyama, J.Phys.Soc.of Jpn. **55** (1986) 2093.
- [26] T.Terashima, Y.Bando, K.Iijima, K.Yamamoto, K.Hirata, K.Hayashi, K.Kamigaki and H.Terauchi, Phys.Rev.Lett. **65** (1990) 2684.
- [27] G.Binnig, H.Rohrer, C.Gerber and E.Weibel, Phys.Rev.Lett. **50** (1983) 120.
- [28] K.Shimura, Y.Daitoh, Y.Yano, T.Terashima, Y.Bando, Y.Matsuda and S.Komiyama, Physca C **228** (1994) 91.
- [29] 中嶋貞雄, "超伝導入門" (培風館, 1971).

- [30] L.G.Aslamazov and A.I.Larkin, Fiz. Tverd. Tela **10** (1968) 1104 [Sov.Phys.Solid State **10** (1968) 875].
- [31] S.Hikami and A.I.Larkin, Mod.Phys.Lett. **B2** (1988) 693.
- [32] V.L.Berezinskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **61** (1971) 1141 [Sov.Phys.JETP **34** (1972) 610].
- [33] J.M.Kosterlitz and D.J.Thouless, J.Phys. **C6** (1972) 1181.
- [34] B.I.Halperin and D.R.Nelson, J.Low Temp.Phys. **36** (1979) 599.
- [35] A.T.Fiory, A.F.Hebard and W.I.Glaberson, Phys.Rev. **B28** (1983) 5075.
- [36] A.M.Kadin, K.Epstein and A.M.Goldman, Phys.Rev. **B27** (1983) 6691.
- [37] D.R.Nelson and J.M.Kosterlitz, Phys.Rev.Lett. **39** (1977) 1201.
- [38] D.S.Fisher, M.P.A.Fisher and D.A.Huse, Phys.Rev. **B43** (1991) 130.
- [39] R.H.Koch, V.Foglietti, W.J.Gallagher, G.Koren, A.Gupta and M.P.A.Fisher, Phys.Rev.Lett. **63** (1989), 1511.
- [40] C.Dekker, P.J.M.Wöltgens, R.H.Koch, B.W.Hussey and A.Gupta, Phys.Rev.Lett. **69** (1992) 2717
- [41] P.W.Anderson and Y.B.Kim, Rev.Mod.Phys. **36** (1964) 39.
- [42] M.Tinkham, "Introduction to Superconductivity" (McGRAW-HILL, 1975) Page 176.
- [43] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎, "高温超伝導体の物性" (培風館, 1995).
- [44] Y.Matsuda, T.Hirai, S.Komiyama, T.Terashima, Y.Bando, K.Iijima, K.Yamamoto and K.Hirata, Phys.Rev. **B40** (1989) 5176.
- [45] T.Kawahara, T.Suzuki, E.Komai, K.Nakazawa, T.Terashima and Y.Bando, Physica **C** (1996) to be published.

- [46] Y.Matsuda, S.Komiyama, T.Onogi, T.Terashima, K.Shimura and Y.Bando, Phys.Rev. **B48** (1993) 10498.
- [47] M.Rasolt, T.Edis and Z.Tešanović, Phys.Rev.Lett. **66** (1991) 2927.
- [48] Z.Trybula, J.Stankowski and J.Baszynski, Physica **C 156** (1988) 485.
- [49] L.R.Testardi, W.G.Moulton, H.Mathias, H.K.Ng and C.M.Rey, Phys. Rev. **B37** (1988) 2324.
- [50] B.Ya.Shapiro, Phys.Lett. **A197** (1995) 361.
- [51] M.Ghinovker, V.B.Sandomirsky and B.Ya.Shapiro, Solid State Commun. **93** (1995) 209.
- [52] T.Siegrist, S.M.Zahurak, D.W.Murphy and R.S.Roth, Nature **334** (1988) 231.
- [53] M.Takano, Y.Takeda, H.Okada, M.Miyamoto and T.Kusaka, Physica **C 159** (1989) 375.
- [54] M.Kanai, T.Kawai and S.Kawai, Appl.Phys.Lett. **58** (1991) 771.
- [55] X.Li, M.Kanai, T.Kawai and S.Kawai, Jpn.J.Appl.Phys. **31** (1992) L217.
- [56] H.Adachi, T.Satoh, Y.Ichikawa, K.Setsune and K.Wasa, Physica **C 196** (1992) 14.
- [57] D.P.Norton, B.C.Chakoumakos, J.D.Budai and D.H.Lowndes, Appl.Phys.Lett. **62** (1993) 1679.
- [58] M.G.Smith, A.Manthiram, J.Zhou, J.B.Goodenough and J.T.Markert, Nature **351** (1991) 549.
- [59] G.Er, Y.Miyamoto, F.Kanamaru and S.Kikkawa, Physica **C 181** (1991) 206.
- [60] N.Ikeda, Z.Hiroi, M.Azuma, M.Takano, Y.Bando and Y.Takeda, Physica **C 210** (1993) 367.

- [61] M.Takano, M.Azuma, Z.Hiroi, Y.Bando and Y.Takeda, *Physica C* **176** (1991) 441.
- [62] Z.Hiroi, M.Takano, M.Azuma, Y.Takeda and Y.Bando, *Physica C* **185-189** (1991) 523.
- [63] M.Azuma, Z.Hiroi, M.Takano, Y.Bando and Y.Takeda, *Nature* **356** (1992) 775.
- [64] S.Adachi, H.Yamauchi, S.Tanaka and N.Môri, *Physica C* **208** (1993) 226.
- [65] R.Feenstra, X.Li, M.Kanai, T.Kawai, S.Kawai, J.D.Budai, E.C.Jones, Y.R.Sun, J.R.Thompson, S.J.Pennycook and D.K.Christen, *Physica C* **224** (1994) 300.
- [66] K.Iijima, T.Terashima, K.Yamamoto, K.Hirata and Y.Bando, *Appl.Phys.Lett.* **56** (1990) 527.